



LISTER PRONESTINO BIANCONI

**PREPARAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS FORMADAS POR
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES RECOBERTOS COM
SÍLICA MESOPOROSA**

Dissertação de Mestrado

Diadema

2019

LISTER PRONESTINO BIANCONI

**PREPARAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS FORMADAS POR
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES RECOBERTOS COM
SÍLICA MESOPOROSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química - Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade do Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Augusto Bizeto

Coorientadora: Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino

Diadema

2019

Bianconi, Lister Pronestino

**Preparação de heteroestruturas formadas por hidróxidos
duplos lamelares recobertos com sílica mesoporosa** / Lister
Pronestino Bianconi. – Diadema, 2019.

75 f.

Dissertação (Mestrado em Química – Ciência e Tecnologia da
Sustentabilidade) - Universidade Federal de São Paulo - Campus
Diadema, 2019.

Orientador: Marcos Augusto Bizeto

Co-Orientador: Vera Regina Leopoldo Constantino

1. hidróxidos duplos lamelares. 2. sílica mesoporosa.
3. heteroestruturas. 4. core-shell. 5. efeito memória. I. Título.

CDD 620.5



ATA DE REUNIÃO DA COMISSÃO JULGADORA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO

Ao dia 25 de setembro do ano de dois mil e dezenove, reuniu-se na sala da pós graduação da Unidade José de Alencar – Rua São Nicolau, 210 - Centro - Diadema/SP, às 14h00, a Comissão Julgadora para a **DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**, solicitada por **LISTER PRONESTINO BIANCONI**, aluno(a) do Programa de Pós-Graduação em **QUÍMICA - CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA SUSTENTABILIDADE - CAMPUS DIADEMA**, que apresentou dissertação sob o Título: **“Preparação de heteroestruturas formadas por hidróxidos duplos lamelares recobertos com sílica mesoporosa.”**

A referida Comissão esteve constituída pelos Professores Doutores:

Titulares:

- **Profa. Dra. Ana Paula de Azevedo Marques**

Professora

Universidade Federal de São Paulo

- **Prof. Dr. Flávio Maron Vichi**

Professor

Universidade de São Paulo

- **Prof. Dr. Eliezer Ladeia Gomes**

Professor

Universidade Federal de São Paulo

Suplentes:

- **Dra. Vanessa Roberta Rodrigues da Cunha**

Pós-doutoranda

Universidade de São Paulo

- **Profa. Dra. Romilda Fernández Felisbino**

Professora

Universidade Federal de São Paulo

O(A) presidente da banca, **Prof. Dr. Marcos Augusto Bizeto**, iniciou a sessão dando a palavra ao(à) candidato(a), que dispôs de vinte a trinta minutos, no máximo, para expor sua tese. A seguir, deu a palavra aos professores para a arguição. Cada examinador dispôs de trinta minutos, no máximo, para arguição, bem como o(a) candidato(a), para resposta. Tendo o(a) candidato(a) respondido todas as arguições em tempo hábil, os membros da Banca Examinadora emitiram seus pareceres:



Profs. Drs.:

(Aprovado(a) / Reprovado(a))

Ana Paula de Azevedo Marques

aprovado

Flávio Maron Vichi

APPROVADO

Eliezer Ladeia Gomes

APPROVADO

Em face dos referidos pareceres, a Comissão Julgadora considera **LISTER PRONESTINO BIANCONI**, APROVADO (Aprovado(a)/Reprovado(a) a receber o título de MESTRE EM CIÊNCIAS pela UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO. Por estarem de acordo, assinam a presente ata.

Prof.ª. Dra. Ana Paula de Azevedo Marques

Prof. Dr. Flávio Maron Vichi

Prof. Dr. Eliezer Ladeia Gomes

Prof. Dr. Marcos Augusto Bizeto

Sugestões e observações:

NADA A DECLARAR

Dedico este trabalho aos meus pais, por sempre acreditarem nos meus planos pessoais e na minha educação.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Laerci, por me passar lições que levarei para a vida toda, por me ensinar a fazer as coisas à minha maneira e a ser resiliente, e por sempre me estimular a fazer o que amo do princípio ao fim.

À minha mãe Tânia, por sempre estar ao meu lado nas horas boas e ruins, transmitindo confiança em todas decisões que tomei, passando por sacrifícios e nunca perdendo a esperança.

À minha avó Deolinda, que com seu carinho infinito, nunca deixou de acreditar e orar pelos meus estudos.

Ao meu irmão Lucas, por me introduzir à Ciência, abrindo portas para um mundo que quero descobrir e desvendar, um mundo no qual posso fazer a diferença.

Aos meus irmãos de criação, Frizzo, Menon, Murilo, Pedro e Tamae, por tantos anos de amizade, parceria e lutas juntos. Grande parte do que sou hoje devo a vocês, e sei que não encontraria isso em qualquer outro lugar.

À minha namorada Letícia, por todo carinho, companheirismo, e por me apoiar em todas etapas de minha formação científica, pelas quais espero também ter contribuído de alguma forma para sua própria formação.

Ao meu orientador, prof. Dr. Marcos Augusto Bizeto, que acreditou no meu potencial e me proporcionou oportunidades para crescer pessoal e profissionalmente. Obrigado por partilhar seu conhecimento, sempre com profissionalismo e paciência. Também agradeço pelos desafios que me fez enfrentar e me levaram a dar o melhor de mim. Expresso aqui meu carinho e admiração por sua pessoa, competência, qualificação e dedicação à Ciência.

À minha coorientadora, profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino, por me acompanhar diante da compreensão do inesperado, nem sempre aceito a princípio. Obrigado pelas experiências passadas, pela atenção de sempre com e pela vontade de ensinar, me levando a pensar sobre tudo que presenciei. Meu respeito e carinho por sua pessoa, e admiração pelo seu conhecimento científico sem igual.

Aos professores e colegas do Laboratório de Materiais Híbridos e do Laboratório de Sólidos Lamelares. Seria injusto não lembrar de alguém; por isso, gratidão a todos por cada experiência e auxílios no meu projeto. Um carinho especial aos queridos amigos Arthur, Roselaine, Marconi, Larissa, Camila, Danilo, Leonardo, Rebeca, Rafael, Giorgio, Mariana, Vagner, Vanessa, Denise, Victor e Caroline. Obrigado pelos bons momentos juntos. Desejo sucesso em tudo que fizerem nas suas vidas e carreiras.

Aos professores e funcionários do Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo e do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, por todos ensinamentos, contribuições e serviços prestados.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 (processo 1744920) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo 2016/50317-9 e 2019/05467-0.

“Veja bem, uma coisa é que posso viver com dúvidas, incertezas e sem saber. Eu acho muito mais interessante viver sem saber ao invés de ter respostas que podem estar erradas.” (Richard Feynman)

RESUMO

Sólidos inorgânicos porosos são materiais que apresentam grande área superficial e são normalmente utilizados em aplicações envolvidas com separação, adsorção, catálise e liberação modificada de substâncias, que são processos que se beneficiam de tal propriedade. Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e as sílicas mesoporosas (SM) são exemplos de sólidos inorgânicos porosos que despertam muito interesse científico e tecnológico, não só pela grande área superficial que possuem, mas devido as suas propriedades estruturais, texturais e químicas. Neste estudo, os HDL do tipo hidrotalcita $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram combinados à SM visando produzir heteroestruturas compostas de um núcleo de HDL envolto por uma camada externa de SM. Diferentes condições sintéticas foram testadas visando produzir um recobrimento de sílica uniforme e com porosidade ordenada, mas utilizando quantidades menores de direcionador estrutural usado para formação dos poros na sílica em relação aos métodos reportados na literatura, além do uso do HDL com Zn na composição, ainda não reportado na literatura. A difratometria de raios X e a espectroscopia vibracional confirmaram a presença das fases de sílica e HDL. A distribuição e o arranjo entre essas fases foram determinados por microscopias eletrônicas de varredura e transmissão. A microscopia de varredura mostrou uma grande influência da razão molar entre os reagentes e dos reagentes utilizados na etapa do recobrimento no hábito da partícula resultante. A microscopia de transmissão indicou que o recobrimento das partículas de HDL foi efetivo quando usado menores concentrações de direcionador estrutural e sem etanol como cosolvente, aparentemente, uniforme e sem a formação de fases segregadas. Entretanto, o processo de calcinação para remoção do molde levou à desestruturação do HDL, fato que não ocorreu quando o molde foi removido por extração. A reconstrução parcial do arranjo lamelar do HDL na heteroestrutura calcinada foi conseguida através do efeito memória, que algumas das fases HDL apresentam. A calcinação também afetou a porosidade das heteroestruturas, que somadas ao efeito de reconstrução parcial da fase de HDL observado, podem indicar a ocorrência de uma possível reação entre a sílica e o HDL, formando uma outra fase não porosa, fato que ainda precisa ser investigado em estudos futuros. Os resultados mais importantes deste estudo foram: o desenvolvimento de um procedimento sintético que utilizou menor concentração do direcionador estrutural, que possibilitou a remoção posterior por extração de forma mais eficiente; a confecção de heteroestruturas inéditas com o HDL $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$; a avaliação do efeito memória para reconstrução da estrutura lamelar do HDL na heteroestrutura após o processo de calcinação para remoção do direcionador estrutural usado na formação do recobrimento de sílica.

Palavras-chave: Hidróxidos duplos lamelares. Sílica mesoporosa. Heteroestruturas. Core-shell. Efeito memória.

ABSTRACT

Inorganic porous solids are materials with large surface area, commonly used in applications such as separation, adsorption, catalysis and modified release of substances, which are processes benefited from such property. Layered double hydroxides (LDH) and mesoporous silica (MS) are examples of inorganic solids that have such characteristics and are currently of great scientific and technological interest not only for their large surface area but also for their structural, textural and chemical properties. In this study, the hydrotalcite-like LDH $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ were combined to MS to produce heterostructures composed of an LDH core surrounded by an MS shell ($\text{M}^{\text{II}}_2\text{Al-CO}_3 @ \text{mSiO}_2$). Different synthetic conditions were tested in order to obtain a uniform and ordered porous silica coating but using smaller amounts of structural directing agent compared to the methods reported in the literature, besides the use of the $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$ LDH not yet already reported in the literature. X-ray diffraction and vibrational spectroscopy confirmed the presence of silica and LDH phases in the produced heterostructures. The distribution and arrangement between these phases were determined by scanning and transmission electron microscopy. Scanning microscopy showed a great influence of molar composition among the reagents used in the coating step in the habit of the resulting particle. Transmission microscopy indicated that the LDH particle coating was effective and apparently uniform without the formation of segregated phases. However, the calcination process for template removal led to the destruction of the LDH, which did not occur when the template was removed by extraction. Partial reconstruction of the lamellar arrangement of LDH after calcination was achieved through the memory effect. Calcination also affected the porosity of the heterostructures, which in addition to the partial reconstruction effect of the observed LDH phase, could indicate the occurrence of a possible reaction between silica and LDH, forming another non-porous phase, a fact that has must be investigated in future studies. The most important results of this study were: the development of a synthetic procedure that used a lower concentration of the structural directing agent; the production of heterostructures containing $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$ as the core; the evaluation of the memory effect to reconstruction the LDH core after calcination to remove the template.

Keywords: Layered double hydroxides. Mesoporous silica. Heterostructures. Core-shell. Memory effect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Representação da estrutura cristalina de HDL contendo ânions carbonato e água. ⁷ (b) Imagem registrada por microscopia eletrônica de varredura de cristais de HDL-MgAl, retirada da literatura. ⁹	18
Figura 2: (a) Imagem registrada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da sílica MCM-41 altamente ordenada. (b) Representação do arranjo hexagonal da mesofase da MCM-41 [retirado da ref. 29].....	21
Figura 3: a) Modelo simplificado com etapas envolvidas na formação de sílica mesoporosa. ³⁵ b) Mecanismo de hidrólise do TEOS em meio básico.	22
Figura 4: Representação esquemática das partículas de um hidróxido duplo lamelar (HDL), de uma sílica mesoporosa (SM) e da heteroestrutura <i>core-shell</i> resultante do recobrimento do HDL pela sílica mesoporosa (HDL@SM). Imagem de autoria própria.	23
Figura 5: Número de publicações entre 2011 e 2019 com o tema estruturas core-shell de hidróxidos duplos lamelares com sílicas mesoporosas, independentemente da ordem de recobrimento. Pesquisa feita na base de dados <i>Web of Science</i> (agosto 2019) com os termos de busca: “ <i>layered double hydroxide*</i> ” and “ <i>mesoporous silica*</i> ” and “ <i>core-shell</i> ”/” <i>coating</i> ”.	26
Figura 6: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da heteroestrutura Mg ₂ Al@mSiO ₂ reportada por Zhao e colaboradores. Imagens retiradas da referência 49.	27
Figura 7: DRX registrados das amostras (i) Mg ₂ Al@mSiO ₂ e (ii) Zn ₂ Al@mSiO ₂ com (a) CTA ⁺ preenchendo os poros e após calcinação (b).....	34
Figura 8: DRX das amostras obtidas após reidratação por 24 h das heteroestruturas (i) Mg ₂ Al@mSiO ₂ e (ii) Zn ₂ Al@mSiO ₂	36
Figura 9: FTIR das amostras obtidas após reidratação por 24 h das heteroestruturas (i) Mg ₂ Al@mSiO ₂ e (ii) Zn ₂ Al@mSiO ₂ , com (a) calcinada; (b) reidratada.	37
Figura 10: DRX das amostras obtidas após extração do CTA ⁺ das heteroestruturas (i) Mg ₂ Al@mSiO ₂ e (ii) Zn ₂ Al@mSiO ₂	39
Figura 11: FTIR das amostras obtidas após extração do CTA ⁺ das heteroestruturas (i) Mg ₂ Al@mSiO ₂ e (ii) Zn ₂ Al@mSiO ₂ , com (a) CTA ⁺ preenchendo os poros e (b) extração. ..	40
Figura 12: (a) Isotermas de fisissorção de N ₂ das heteroestruturas (i) Mg ₂ Al@mSiO ₂ e (ii) Zn ₂ Al@mSiO ₂ obtidas após calcinação e (b) obtidas após extração.	41

Figura 13: Imagens de MEV, mostrando heteroestruturas obtidas (i) $\text{Mg}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ nas etapas: (a,a') mesofases após recobrimento; (b,b') calcinadas; (c,c') reidratadas em NaHCO_3 ; (d,d') pós extração.	43
Figura 14: DRX das amostras obtidas ao longo do processo de síntese das heteroestruturas (i) $\text{Mg}_2\text{Al}@MCM-41$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al}@MCM-41$, com (a) CTA^+ preenchendo os poros; (b) extração.	45
Figura 15: DRX das amostras obtidas ao longo do processo de síntese das heteroestruturas (i) $\text{Mg}_2\text{Al}@MCM-41$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al}@MCM-41$, com (a) calcinada; (b) reidratada durante 144 h.	47
Figura 16: Isotermas de fisissorção de N_2 obtidas após extração das heteroestruturas (i) $\text{Mg}_2\text{Al}@MCM-41$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al}@MCM-41$	49
Figura 17: Isotermas de fisissorção de N_2 obtidas após calcinação das heteroestruturas (i) $\text{Mg}_2\text{Al}@MCM-41$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al}@MCM-41$	50
Figura 18: Isotermas de fisissorção de N_2 das heteroestruturas (i) $\text{Mg}_2\text{Al}@MCM-41$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al}@MCM-41$ após reidratação por 72 horas.	51
Figura 19: Imagens de MEV, das amostras (i). $\text{Mg}_2\text{Al}@MCM-41$ e (ii). $\text{Zn}_2\text{Al}@MCM-41$: (a,a') mesofases após recobrimento; (b,b') calcinadas; (c,c') pós extração.	52
Figura 20: Imagens de MET registradas das amostras $\text{Mg}_2\text{Al}@MCM-41$ após extração com destaques para as áreas que mostram a organização dos poros da sílica mesoporosa e do empilhamento lamelar do HDL.	53
Figura 21: Imagens de MET registradas do $\text{Zn}_2\text{Al}@MCM-41$ (a) após extração e (b) contendo molde. As regiões destacadas como 'a' e 'b' se referem as regiões onde os espectros EDS mostrados na figura foram registrados.	54
Figura 22: (a) Aparelhagem utilizada no preparo dos HDL via método da coprecipitação a pH constante. (b) Sistema de refluxo para o processo de envelhecimento das amostras.	62
Figura 23: Difrátogramas de raios X dos HDL (i) $\text{Mg}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ com evolução até a reconstrução via efeito memória: a) HDL não-calcinado; b) HDL calcinado 2x; c) HDL após passar por reconstrução. Picos abaixo de $2\theta = 5^\circ$ referentes ao artefato do equipamento.	64
Figura 24: Curvas TG, DSC, DTG dos HDL i. $\text{Mg}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ e ii. $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ e da liberação de H_2O ($m/z=18$) e CO_2 ($m/z=44$) monitorada por um espectrometro de massas acoplado.	68

Figura 25: Espectros vibracionais no (a)infravermelho e (b)Raman dos HDL $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ e $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$	70
Figura 26: Isotermas de fisissorção de N_2 de <i>i.</i> $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ e <i>ii.</i> $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$	71
Figura 27: Imagens de MEV, modo SEI, de agregados dos HDL (i) $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$	71
Figura 28: (a) Difratogramas de raios X da MCM-41. (b) Representação do arranjo bidimensional poroso da MCM-41. ²⁹	73
Figura 29: Espectro vibracional no infravermelho da MCM-41.	74
Figura 30: Imagem de isoterma de fisissorção de N_2 da MCM-41.	74
Figura 31: Imagens de (a) MEV, e de (b) MET de alta resolução da MCM-41.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de área superficial, volume e tamanho médio de poros para as respectivas heteroestruturas HDL@mSiO ₂ : calcinada e pós extração. Valores para os HDL Mg/Al e Zn/Al sintetizados colocados como referência.	42
Tabela 2: Valores de área superficial, volume e tamanho médio de poros para as respectivas heteroestruturas HDL@MCM-41: calcinada; pós extração; reidratada por 72 horas. Valores para os HDL Mg/Al e Zn/Al sintetizados colocados como referência.....	49
Tabela 3: Indexação dos picos de difração de raios X das amostras Mg ₂ Al-CO ₃ e Zn ₂ Al-CO ₃ e valores dos parâmetros de rede calculados.....	65
Tabela 4: Resultados das determinações dos elementos nas amostras Mg ₂ Al-CO ₃ e Zn ₂ Al-CO ₃ por ICP-OES.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- HDL – Hidróxido Duplo Lamelar.
- SM – Sílica Mesoporosa.
- MCM – “*Mobil Composition of Matter*”.
- CTAB – Brometo de hexadeciltrimetilamônio.
- TEOS – Ortossilicato de tetraetilo.
- $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiR}$ – agente sililante usado na modificação superficial com o grupo *R* desejado.
- HeLa – A primeira linhagem celular humana maligna continuamente cultivada, derivada do carcinoma cervical de Henrietta Lacks.
- $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ – HDL com composição lamelar de Mg e Al, contendo ânions carbonato intercalados.
- $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$ – HDL com composição lamelar de Zn e Al, contendo ânions carbonato intercalados.
- CTA^+ – Cations hexadeciltrimetilamônio.
- TMCS – Trimetilclorossilano.
- @*m*SiO₂ – Identificação do recobrimento de sílica mesoporosa
- @MCM-41 – Identificação do recobrimento com sílica mesoporosa ordenada do tipo MCM-41.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1. Hidróxidos duplos lamelares.....	17
1.2. Sílicas mesoporosas	20
1.3. Heteroestruturas de Hidróxidos Duplos Lamelares e Sílicas Mesoporosas.....	23
2. MOTIVAÇÃO DO ESTUDO	27
3. OBJETIVOS	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1. Descrição dos reagentes e equipamentos utilizados	29
4.2. Procedimentos Experimentais.....	30
4.2.1. Síntese do $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	30
4.2.2. Síntese da MCM-41	31
4.2.3. Síntese das Heteroestruturas (HDL@SM).....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
5.1. Heteroestruturas produzidas conforme método da literatura	33
5.2. Heteroestruturas produzidas conforme método modificado	44
6. CONCLUSÕES	55
7. PERSPECTIVAS PARA ESTUDOS FUTUROS	56
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
9. APÊNDICES	62
9.1. Apêndice 1: Síntese e caracterização dos HDL $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	62
9.2. Apêndice 2: Síntese e caracterização da MCM-41	72

1. INTRODUÇÃO

1.1. Hidróxidos duplos lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são compostos conhecidos há décadas e são classificados como minerais da família das “argilas aniônicas”. Este termo se refere à presença de espécies aniônicas no interior da estrutura destes minerais, as quais mantêm a eletroneutralidade do composto, nome este dado em alusão à família das “argilas catiônicas”, que são bem mais abundantes, mas que apresentam outra composição química (alumino silicatos carregados negativamente com cátions em seu interior).

A primeira argila aniônica descoberta foi o mineral hidrotalcita, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,¹ nome que leva a outra terminologia bastante utilizada para descrever os HDL, os “compostos do tipo hidrotalcita”.^{2,3} Essa estrutura é descrita pelo empilhamento de camadas, chamadas de lamelar, com composição inorgânica semelhante a do mineral brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$,^{4,5} e espessura de dimensões nanométricas. O espaço entre as lamelas, chamado de região interlamelar, é ocupado por ânions que mantêm a eletroneutralidade de carga do composto. Na brucita, as lamelas são eletricamente neutras por serem formadas apenas por cátions magnésio (Mg^{2+}) coordenado por hidroxilas em um sítio octaédrico, que se conectam entre si a partir do compartilhamento das arestas. Já na hidrotalcita, parte dos cátions de magnésio são substituídos por Al^{3+} , gerando uma nova lamela semelhante à da brucita, porém positivamente carregada.⁶

A fórmula química geral que descreve a estrutura dos HDL é $[\text{M}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2][\text{A}^{n-}]_{x/n}\cdot z\text{H}_2\text{O}$, onde M^{II} representa cátions divalentes tais como Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ou Ca^{2+} , M^{III} é um cátion trivalente tal como Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , ou La^{3+} , e A^{n-} indica um ânion na região interlamelar. Assim, a razão $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ é que determina a quantidade de carga positiva presente nas lamelas, que deverá ser neutralizada pelos ânions A^{n-} que ocupam a região interlamelar, como mostrado na Figura 1a.⁴⁻⁶ O valor de x na fórmula geral varia entre $0,5 > x > 0,14$ e propriedades como densidade de carga lamelar são influenciadas por esse valor.^{2,4}

A organização estrutural de lamelas empilhadas é mantida por ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas entre as lamelas catiônicas e os ânions interlamelares.⁷ O empilhamento ordenado de lamelas gera um padrão organizado de repetição que pode ser estudado por difratometria de raios X.

Estudos realizados com monocristais de HDL indicaram que o padrão de empilhamento das lamelas pode produzir dois politipos principais: um com simetria 3R pertencente ao sistema

romboédrico e grupo espacial $R\bar{3}M$ e o outro com simetria 2H pertencente ao sistema cristalino hexagonal e com grupo espacial $P6_3mmc$.^{2,3,8} No politipo 3R o parâmetro c da célula unitária corresponde a três vezes o espaçamento basal, e no politipo 2H o parâmetro c é correspondente a duas vezes o valor do espaçamento basal. O parâmetro a da célula unitária se refere a distância entre dois centros metálicos de octaedros adjacentes³. Tais descrições estruturais são exemplificadas na Figura 1a, na qual um HDL hipotético com estrutura tipo hidrotalcita com simetria 3R é apresentado. A variedade de combinações possíveis entre cátions em diferentes razões, bem como a natureza química deles, determinam o arranjo da estrutura final do HDL, em sua maioria, gerando estruturas com simetria hexagonal da célula unitária, e partículas de elevada razão de aspecto como mostrado na Figura 1b.

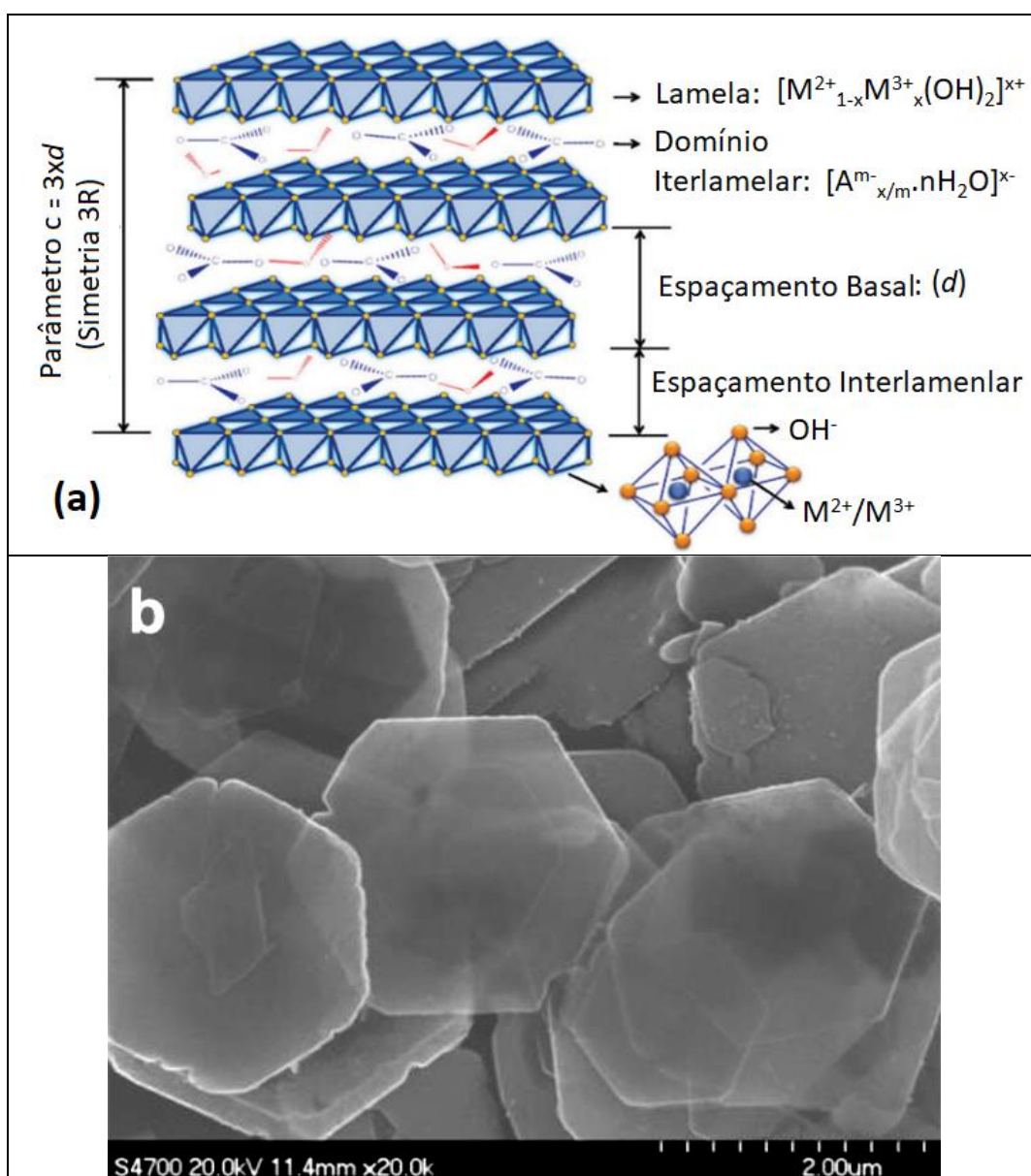


Figura 1: (a) Representação da estrutura cristalina de HDL contendo ânions carbonato e água.⁷ (b) Imagem registrada por microscopia eletrônica de varredura de cristais de HDL-MgAl, retirada da literatura.⁹

Na região interlamelar dos HDL podem ser encontradas espécies químicas aniônicas como haletos, oxoânions, ânions complexos, polioxometalatos, ânions orgânicos e moléculas polares neutras combinadas à ânions^{1,10} como a água, que pode ser de hidratação no domínio interlamelar ou ainda adsorvida do ambiente.² Os ânions interlamelares mais comuns são, em ordem decrescente de estabilidade: $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$.^{1,11,12} O aumento da estabilidade estrutural proporcionada pelo carbonato ocorre em decorrência de sua habilidade de ocupar sítios interlamelares bem definidos do ponto de vista cristalográfico e de estabelecer ligações hidrogênio e eletrostáticas fortes com as lamelas.¹³ Em argilas naturais do tipo hidrotalcita, por exemplo, predominam ânions carbonato e moléculas de água interlamelares que apresentam seus planos moleculares paralelos às lamelas, de forma que ocorre um sítio interlamelar para cada octaedro da lamela de brucita, sendo estes ocupados ou não.³

Na literatura são reportados diversos métodos de síntese de HDL, dentre os principais: coprecipitação (em pH constante ou variável), troca iônica, sol-gel, ureia e reconstrução.^{1,10,14,15} O método mais utilizado é o da coprecipitação a pH constante, no qual a adição lenta de uma solução de cátions simultânea à adição de uma solução alcalina é feita sobre uma solução do ânion de interesse a ser intercalado, de forma que o valor do pH se mantenha com a adição gradual e controlada da base. A formação das lamelas do tipo brucita ocorre primeiramente a partir do hidróxido dos cátions di e trivalentes, sendo seguida da intercalação dos ânions e formação dos HDL. A vantagem desse método está no controle dos parâmetros de síntese.¹⁶

Características das partículas como tamanho, forma, porosidade e área superficial são passíveis de serem controladas e devem ser avaliadas para cada tipo de aplicação possível para esses sistemas. Devido ao hábito hexagonal das partículas inorgânicas de HDL, estas aglomeram-se de forma a se assemelhar a estrutura de uma rosa de areia, ou “*sand-rose*”, com suas “pétalas” se sobrepondo de diferentes maneiras.¹⁷ Alguns estudos mostram que tratamentos hidrotérmicos, tempo, velocidade de adição de reagentes na coprecipitação e a concentração das soluções utilizadas influenciam no valor da área superficial do produto final, além do fato de que o aquecimento por calcinação, por exemplo até 450 °C, leva a um expressivo aumento na quantidade de poros e da área superficial do material.²

As argilas aniônicas apresentam inúmeras propriedades químicas de interesse. Uma delas é a capacidade de troca iônica, influenciada pela natureza dos ânions intercalados, sua capacidade de estabilização da lamela, cristalinidade, natureza e razão dos cátions metálicos,¹¹ tendo valores variáveis de acordo com a carga total da lamela que é resultante da quantidade do metal de maior valência e sua carga.¹⁸ Outra propriedade química interessante de alguns HDL

é o chamado “efeito memória”, processo pelo qual a estrutura original do HDL, após decomposta por calcinação em temperaturas entre 400 e 550 °C, pode ser regenerada com a hidrólise dos óxidos mistos dos seus metais correspondentes formados pelo colapso da estrutura lamelar,¹⁹ através do contato com água ou solução de ânions de interesse a serem intercalados.^{15,20} O efeito memória apresenta importantes aplicações ambientais,²⁰ catalíticas,²¹ e de síntese indireta de materiais novos.²²

Devido ao vasto número de possibilidades de composições e propriedades, as aplicações tecnológicas para os HDL são amplas. Podem ser utilizados como trocadores de ânions, catalisadores ou suporte para os mesmos, adsorventes, precursores para a síntese de materiais cerâmicos, na preparação de eletrodos e em aplicações medicinais. Devido à sua biocompatibilidade, fármacos aniônicos ou espécies de interesse biológico podem ser inseridos no espaço interlamelar e posteriormente liberados no meio fisiológico ou intracelular, seja por troca-iônica com ânions presentes no meio ou por dissolução da matriz inorgânica em meio ácido. Por exemplo, o HDL de magnésio e alumínio com íons carbonato na região interlamelar é produzido pela Bayer AG com o nome de Talcid® para utilização como antiácido estomacal, no qual o próprio HDL é o princípio ativo, podendo ainda ser empregado como excipiente farmacêutico na intercalação de espécies biologicamente ativas para sua estabilização, uso terapêutico e diagnóstico clínico.^{7,23}

1.2. Sílicas mesoporosas

Outra importante classe de sólidos inorgânicos porosos são as sílicas mesoporosas (SM). Esses materiais, descobertos por pesquisadores da empresa Mobil Oil Corporation, foram denominados “*Mobil Composition of Matter*” e formam a família de sílicas mesoporosas batizada como M41S.^{24,25} O grande feito para a produção desses materiais foi a utilização de agregados micelares de surfactantes iônicos como moldes e direcionador para formação dos poros e da estrutura do material, os quais permitem um ajuste preciso do tamanho e da forma dos poros na estrutura de sílica. A estrutura mesoporosa é produzida pela posterior remoção da fase orgânica por calcinação em condições controladas de aquecimento e atmosfera.

A concentração e o tipo de surfactante utilizado são alguns dos fatores determinantes para o arranjo estrutural resultante o qual é conhecido como mesofase. No caso da família M41S foram produzidas sílicas com arranjo hexagonal (MCM-41), a mais conhecida e estudada (Figura 2), cúbico (MCM-48) e lamelar (MCM-50).²⁵ Desde então, o interesse nessas matrizes inorgânicas tem sido crescente, o que levou ao desenvolvimento de sílicas mesoporosas com vários tipos de arranjos estruturais, produzidas por direcionadores de variadas propriedades químicas.^{26–28}

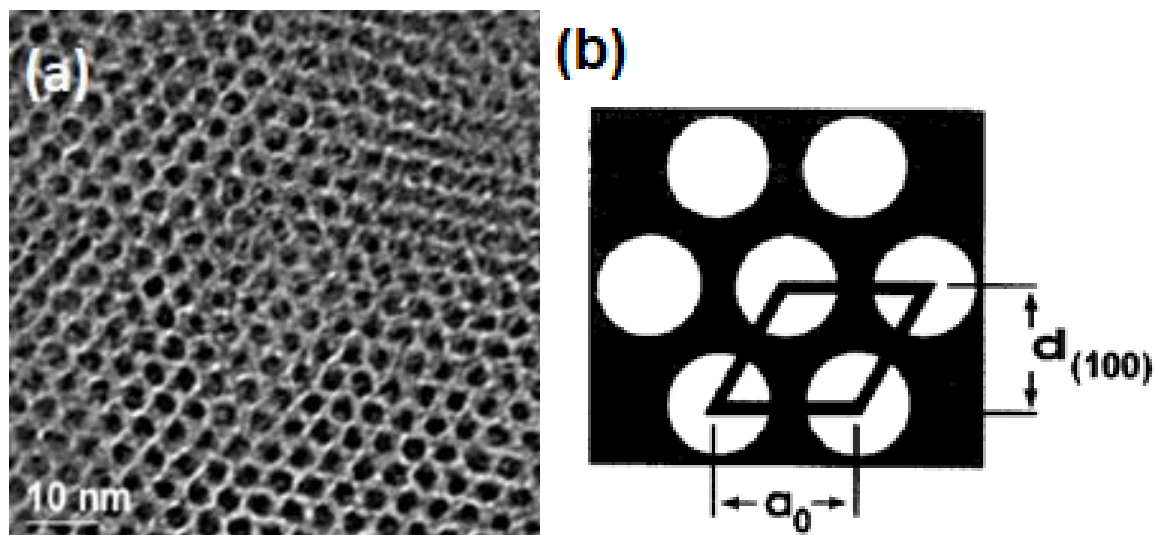


Figura 2: (a) Imagem registrada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da sílica MCM-41 altamente ordenada. (b) Representação do arranjo hexagonal da mesofase da MCM-41 [retirado da ref. 29].

Embora as paredes que formam a mesoestrutura de sílica sejam amorfas, o padrão de distribuição ordenado de poros pode ser avaliado por difratometria de raios X.³⁰ Por exemplo, no caso do arranjo hexagonal de poros mostrado na Figura 2b, vários picos de difração são observados, sendo o principal deles o (100), cuja distância interplanar (d_{100}) equivalente representa o valor da espessura da parede inorgânica somada ao diâmetro do poro formado.

As sílicas mesoporosas são tradicionalmente preparadas pela hidrólise controlada de um precursor inorgânico ao redor de moldes constituídos de agregados micelares de surfactantes catiônicos direcionadores de estrutura, tal como o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), ou não iônicos como o Brij e o Pluronic.³¹ A quantidade e o tipo de surfactante controlam o tamanho e a forma dos poros na mesoestrutura. Para obtenção da estrutura mesoporosa, é necessário que o molde seja posteriormente removido, o que pode ser feito por calcinação em atmosfera e temperatura controladas³² ou por extração com soluções.³³ Para a síntese da MCM-41, um precursor de sílica bastante comum é o ortossilicato de tetraetilo (TEOS), e sua hidrólise é realizada em meio básico. Ao fim do processo de remoção dos surfactantes, as mesoestruturas apresentam poros na faixa nanométrica (de 2 a 10 nm) de tamanhos uniformes e modulados, grande área superficial ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume livre de poros ($\sim 1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).³¹

Na hidrólise básica do TEOS são geradas unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4^{4-}]$ carregadas negativamente, que se depositam ao redor das micelas de superfície com carga positiva dos surfactantes (no caso das cabeças polares do CTA^+) por meio de interações eletrostáticas, e se condensam dando origem às ligações siloxano ($\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$), como esquematicamente mostrado na Figura 3.³⁴ Com a remoção dos moldes dos poros por calcinação o processo de

condensação é favorecido gerando arranjos estruturais termicamente estáveis, além da formação de grupos silanóis terminais ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$).

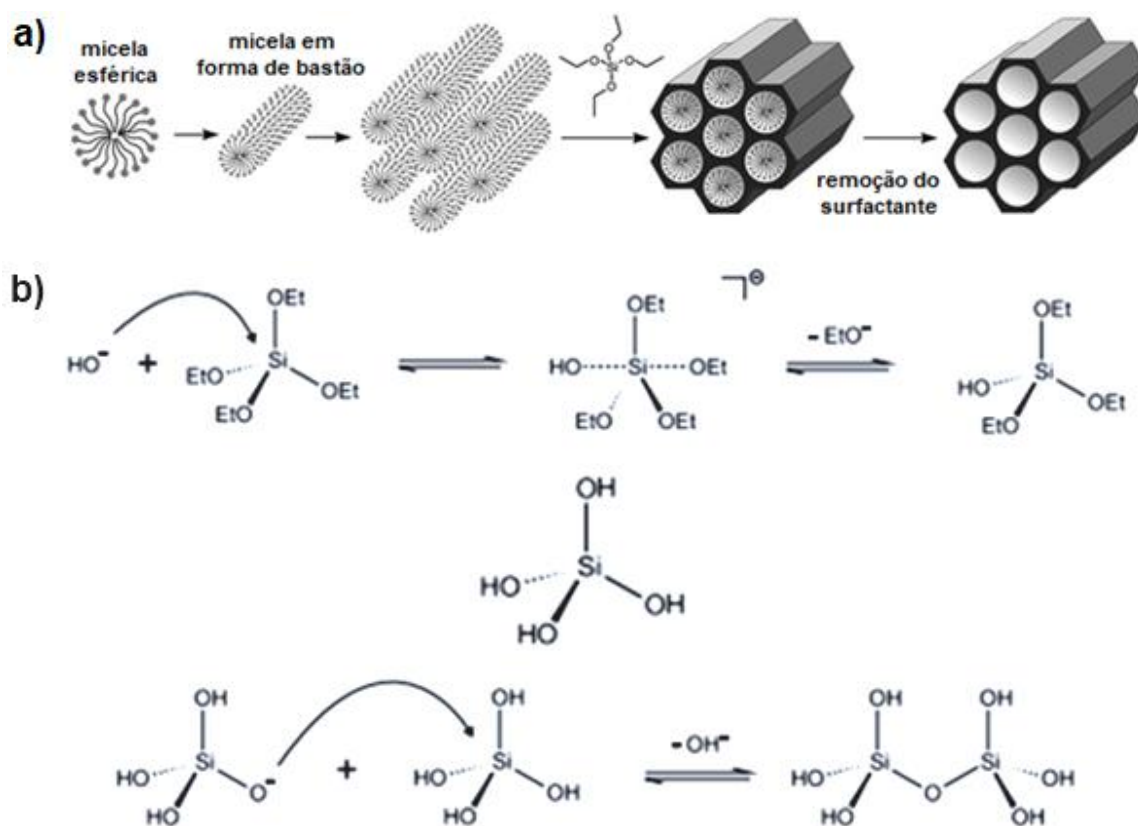


Figura 3: a) Modelo simplificado com etapas envolvidas na formação de sílica mesoporosa.³⁵ b) Mecanismo de hidrólise do TEOS em meio básico.

É possível modificar quimicamente as sílicas mesoporosas por pós-funcionalização, por via de reações de condensação dos grupos silanóis terminais com agentes sililantes do tipo $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiR}$.³⁶ Dessa forma, grupos funcionais são ancorados às paredes inorgânicas por meio de ligações covalentes. Outra maneira de produzir sílicas mesoporosas funcionalizadas é por meio de uma síntese direta através do processo de cocondensação, na qual os agentes sililantes são inseridos junto ao TEOS.^{35,36}

A capacidade de funcionalização das SM amplia o rol de possíveis aplicações para o material, que quando na forma de pó são empregas em processos de adsorção,³⁷ catálise³⁸ e em aplicações biomédicas³⁹ como liberação controlada de fármacos.⁴⁰ Na forma de filmes esses materiais podem ser usados em sensores⁴¹ e membranas de separação.⁴² Já na forma de nanopartículas⁴³, podem ser usadas como carreadores intracelulares de fármacos e vetores para terapia gênica.⁴⁴

1.3. Heteroestruturas de Hidróxidos Duplos Lamelares e Sílicas Mesoporosas

Dentre algumas das aplicações apresentadas, os HDL têm grande potencial para serem utilizados como carreadores de fármacos⁴⁵ imobilizados entre suas lamelas. Entretanto, a intercalação é restrita a espécies aniônicas e a eficiência deste processo é dependente da relação entre a carga lamelar e a área ocupada pelo fármaco, o que pode limitar também a quantidade possível de ser intercalada, caso a molécula do fármaco seja grande e pouco carregada. Outro aspecto que pode restringir o uso dos HDL como carreadores é a grande tendência à agregação das partículas no meio fisiológico devido à sua elevada razão de aspecto. Esse problema costuma ser solucionado pela modificação química superficial das partículas com polímeros polieletrólitos⁴⁶ ou pela funcionalização com grupos iônicos^{35,47} mas a composição química da lamela dos HDL limita as possibilidades de tais modificações. Por outro lado, as SM permitem a imobilização de grandes quantidades de espécies de diferentes naturezas químicas nos seus poros. Entretanto, na ausência de um mecanismo que controle o processo de liberação, as espécies localizadas nos poros são continuamente liberadas no meio. Como já citado anteriormente, diferentemente dos HDL, a modificação química superficial das sílicas é muito fácil de ser executada.

Assim, combinando essas diferentes fases em uma mesma partícula é possível agregar funcionalidades que são inexistentes nas SM e HDL isoladamente. Essa combinação, quando feita de maneira ordenada, como recobrindo as partículas de HDL com uma camada de sílica mesoporosa (mostrado esquematicamente na Figura 4) ou vice-versa, podem ser geradas heteroestruturas com propriedades sinérgicas diferenciadas. Por exemplo, o processo de funcionalização superficial se torna mais fácil quando o recobrimento é de sílica mesoporosa, devido à sua grande quantidade de grupos silanóis reativos. Além disso, existe a possibilidade de controle da liberação de fármacos intercalados nos hidróxidos duplos lamelares por troca iônica e pH ácido, algo que a SM por si só não é capaz de fazer. Também é possível explorar fenômenos de reconstrução dos HDL e de intercalação em meio confinado quando estes fazem parte do interior da heteroestrutura.

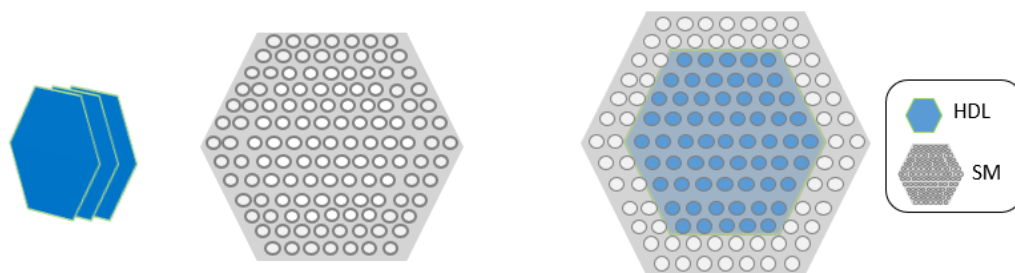


Figura 4: Representação esquemática das partículas de um hidróxido duplo lamelar (HDL), de uma sílica mesoporosa (SM) e da heteroestrutura *core-shell* resultante do recobrimento do HDL pela sílica mesoporosa (HDL@SM). Imagem de autoria própria.

A união das propriedades vantajosas dos HDL e SM como carreadores de fármacos apresenta grande importância tecnológica, dado o crescente número de publicações destas matrizes na forma isolada, tornando as heteroestruturas materiais promissores para a liberação modificada e responsivas ao pH ácido, por exemplo. Em 2011, Xu e colaboradores⁴⁸ publicaram uma comunicação na qual descreveram a síntese de partículas de HDL de magnésio e alumínio com fluoresceína intercalada, as quais foram recobertas com uma camada de sílica mesoporosa. A posterior liberação do corante ocorreu de forma mais rápida em meios com pHs 9 e 5 e mais lentamente em pH 7. Em pH 5 a matriz de HDL sofreu dissolução e em pH 9 sofreu a lixiviação de Al(III) pela formação de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. No mesmo ano, Zhao e colaboradores⁴⁹ publicaram uma comunicação mostrando a formação de HDL de magnésio e alumínio recoberto com a sílica mesoporosa MCM-41. O fármaco ibuprofeno foi impregnado na heteroestrutura e a liberação em tampão fosfato (pH 7,4) foi mais lenta que a observada para a MCM-41. Além disso, a capacidade de internalização celular dessas heteroestruturas funcionalizadas com fluoresceína foi demonstrada por microscopia confocal, após incubação das partículas em cultura de células KB, derivadas de HeLa.

Em 2013, Guo e colaboradores⁵⁰ publicaram a preparação de uma heteroestrutura inversa às anteriores, na qual a MCM-41 contendo o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ imobilizado nos poros, foi recoberta com lamelas de HDL de magnésio e alumínio previamente esfoliadas em formamida. A liberação do complexo em função do valor do pH foi avaliada em soluções com pH variando entre 7,4 a 3,0. O estudo mostrou que quanto mais ácido o pH maior a quantidade e a velocidade de liberação do complexo.

Jiang e colaboradores⁵¹ apresentaram nanocompósitos de sílica mesoporosa magnética ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) recobertos com HDL como materiais superparamagnéticos e biocompatíveis para terapia de câncer utilizando metotrexato em células HeLa. O fármaco foi imobilizado nos canais da sílica e intercalado no HDL, sendo este também adotado para atuar como uma camada responsiva ao pH na liberação controlada da substância.

O recobrimento com SM adotado pelo grupo de Zhao foi posteriormente adotado por outros grupos, como o Harrison e colaboradores,⁵² que em 2017 publicaram um estudo no qual prepararam um HDL de magnésio e alumínio intercalado com ácido fólico e o recobriram com camadas de sílica mesoporosa de diferentes espessuras. O processo de liberação do ácido fólico por troca-iônica em tampão fosfato foi avaliado e os resultados indicaram que a espessura da camada de recobrimento influenciou a velocidade e a quantidade em que o ácido fólico foi liberado no meio. No mesmo ano, Ha e colaboradores⁵³ utilizaram as mesmas estruturas *core-shell* com núcleos de HDL Mg/Al e cascas de sílica, as quais tiveram suas superfícies

funcionalizadas com grupos amino, demonstrando suas melhores capacidades como carreadores de fármacos e na liberação prolongada de ibuprofeno e ciprofloxacina em condições do organismo ou de fluídos endossômicos. Outra publicação foi feita por Wang e colaboradores,⁵⁴ que realizaram um estudo no qual utilizaram nanopartículas de sílica recoberta com HDL modificado com Bevacizumab na liberação de hidroxildaunorrubicina, um antibiótico da família das antraciclinas que pode causar danos graves aos tecidos se não for direcionado com controle no organismo; os resultados mostram que a estrutura melhorou a captação celular e o direcionamento do fármaco, aliviando seus efeitos colaterais e melhorando a eficiência anti-neuroblastoma e anti-angiogênese.

Em 2018, o grupo de O'Hare⁵⁵ reportou a preparação de heteroestruturas $\text{SiO}_2\text{@HDL}$ que passaram por tratamento com solvente orgânico miscível e aquoso (denominado "AMOST"), na qual investigam a influência de diversos parâmetros sintéticos na composição, propriedades morfológicas e físicas dos materiais; os resultados dos experimentos mostraram que seus materiais adquiriram uma melhor morfologia e área superficial quando preparados com velocidades de agitação moderadas e baixas taxas de adição dos reagentes. Recentemente, uma nova publicação de O'Hare e colaboradores⁵⁶ relatou o recobrimento de diversos tipos de sílica (MCM-41, Al-MCM-41, SBA-15 e MCM-48) com HDL de magnésio e alumínio que passou pelo mesmo tratamento relatado no estudo anterior. O grupo propôs novas sínteses com diferentes núcleos de sílica e verificou que além da combinação das propriedades das duas estruturas, o recobrimento promoveu novas propriedades bifuncionais de sítios básicos presentes na casca de HDL e acidez do núcleo de sílica substituído parcialmente por Al.

Quando se analisam os trabalhos realizados envolvendo heteroestruturas *core-shell* compostas por núcleos de HDL recobertos com cascas de SM, o que pode se observar é que o uso de HDL do tipo Mg/Al para estas estruturas é predominante, visto que os HDL contendo íons Mg^{2+} são explorados a mais tempo nos estudos de argilas aniônicas, apresentando histórico como referência em publicações de "HDL do tipo hidrotalcita".^{1,2,57} O número de publicações a respeito de estruturas *core-shell* envolvendo HDL e SM ainda pode ser visto no gráfico da Figura 5. Além de existirem poucas publicações envolvendo a combinação desses materiais, os trabalhos realizados variam entre os recobrimentos de HDL com as SM e sílicas que tiveram deposição de HDL na sua superfície, além de publicações visando a produção de compósitos que envolvam apenas uma das estruturas inorgânicas recobrindo ou sendo recobertas por outros compostos. Isto torna o estudo de heteroestruturas HDL@SM algo bastante relevante pelas diversas discussões a respeito de estrutura, composição, propriedades e aplicações destes materiais.

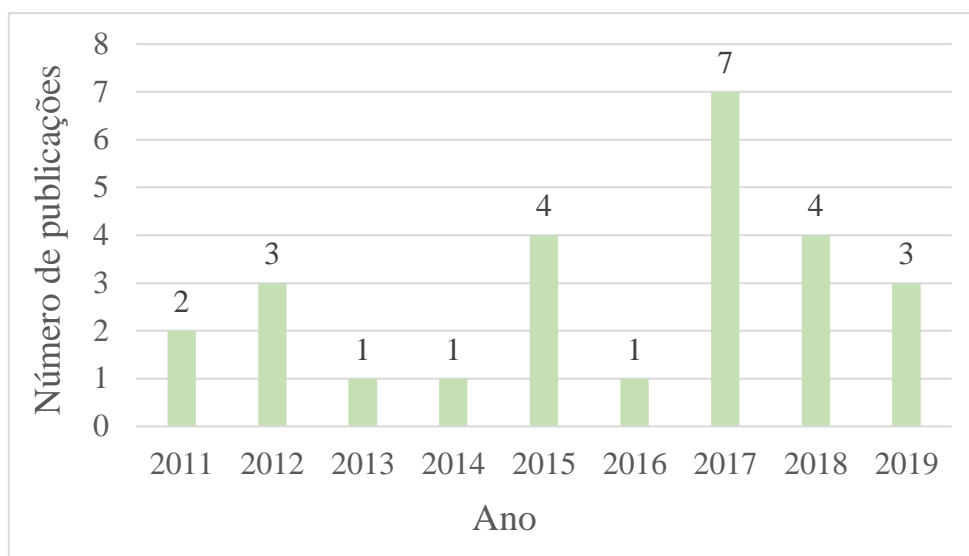


Figura 5: Número de publicações entre 2011 e 2019 com o tema estruturas core-shell de hidróxidos duplos lamelares com sílicas mesoporosas, independentemente da ordem de recobrimento. Pesquisa feita na base de dados *Web of Science* (agosto 2019) com os termos de busca: “*layered double hydroxide**” and “*mesoporous sílica**” and “*core-shell*”/“*coating*”.

2. MOTIVAÇÃO DO ESTUDO

No estudo reportado por Zhao e colaboradores⁴⁹ foi produzida apenas a heteroestrutura HDL@SM utilizando HDL Mg/Al, cujos resultados das caracterizações apresentados indicaram a formação de uma estrutura porosa com baixa periodicidade mesoestrutural (não ordenada), evidenciada pelo aparecimento de apenas um pico de difração em 2° (2θ) no difratograma de raios X registrado. A área superficial do material preparado foi de aproximadamente $430 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e o volume de poros de $0,22 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, calculados a partir de uma isoterma reportada como sendo do tipo IV, característica da condensação capilar, devido à presença de mesoporos com estreita distribuição de tamanho.

As imagens de MET reportadas pelos autores mostram a formação de partículas agregadas (Figura 6a) e que a camada de recobrimento de sílica mesoporosa é mais espessa que a espessura da partícula de HDL, a qual aparece na imagem como detalhes escuros.

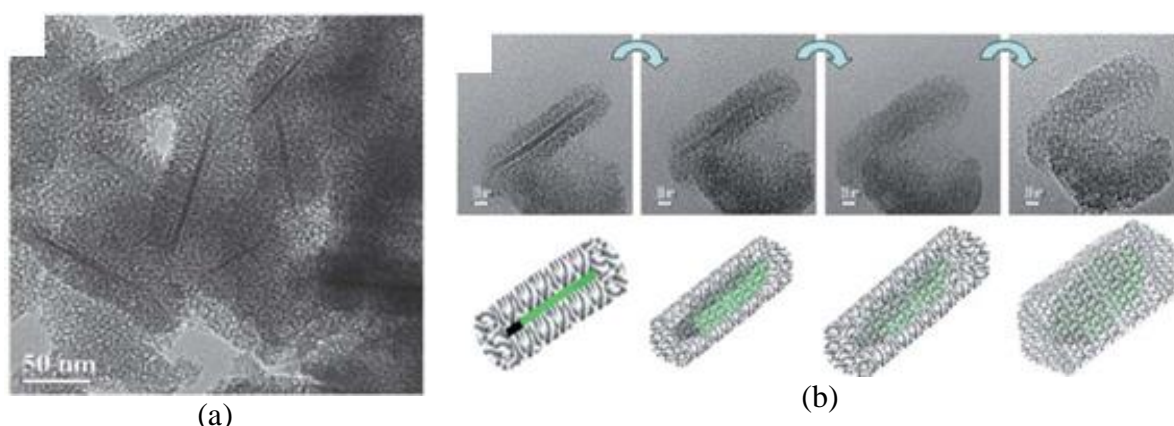


Figura 6: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da heteroestrutura $\text{Mg}_2\text{Al@mSiO}_2$ reportada por Zhao e colaboradores. Imagens retiradas da referência 49.

Algumas considerações devem ser feitas em relação aos dados apresentados no referido artigo, que é um dos trabalhos mais citados publicados sobre este tema. Como não foi mostrado o DRX em região de alto ângulo, não é possível atestar se a estrutura lamelar do HDL permaneceu íntegra após o processo de calcinação. Em um estudo publicado por Harrison e colaboradores,⁵² a calcinação da heteroestrutura HDL@SM levou ao colapso do arranjo lamelar do HDL, mas o registro também não atingiu a região onde os picos de difração do material resultante da desestruturação do HDL aparecem.

A sequência de imagens de MET de uma partícula da heteroestrutura registradas variando-se o ângulo do ponto focal (Figura 6b - superior) são controversas, pois mostram que a partícula apresenta instabilidade estrutural pela ação do feixe de elétrons, o que seria incompatível com o desenho proposto para os arranjos correspondentes (Figura 6b - inferior).

3. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi construir heteroestruturas *core-shell* compostas por núcleos de Hidróxidos Duplos Lamelares recobertos com camadas externas de sílica mesoporosa.

Os objetivos específicos do estudo foram:

- preparar as heteroestruturas com HDL de magnésio/alumínio e zinco/alumínio e determinar suas propriedades físico-químicas, estruturais e texturais;
- melhorar as características do recobrimento de sílica do tipo MCM-41 através do ajuste dos parâmetros sintéticos;
- estudar a viabilidade de se utilizar o fenômeno conhecido como “efeito memória” dos HDL no ambiente confinado da heteroestrutura em futuros processos de intercalação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Descrição dos reagentes e equipamentos utilizados

Nas sínteses descritas neste estudo foram utilizados os seguintes reagentes: cloreto de magnésio hexahidratado $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\geq 99\%$, carbonato de sódio 99,9%, provenientes da Merck; cloreto de alumínio hexahidratado $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%, cloreto de zinco ZnCl_2 $\geq 97\%$, hidróxido de sódio $\geq 98\%$, brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) $\geq 98\%$, ortossilicato de tetraetilo (TEOS) $\geq 99,0\%$, trimetilclorossilano (TMCS) 97%, provenientes da Sigma-Aldrich; ácido nítrico 70%, peróxido de hidrogênio 35%, etanol 99,5%, hidróxido de amônio 27,0%, bicarbonato de sódio 99,7-100,3%, cloreto de amônio 99,5%, originários da Synth; água deionizada para reações e lavagens, purificada em equipamento Milli-Q.

As caracterizações físico-químicas e espectroscópicas foram realizadas utilizando equipamentos alocados no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) e no Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo (ICAQF-UNIFESP) – *Campus Diadema*, relatados a seguir.

Os difratogramas de raios X (DRX) dos materiais sintetizados foram registrados em um difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex com radiação K_α de ânodo de Cu com comprimento de onda 1,518 Å. As amostras na forma de pó foram compactadas em porta-amostra específico e os difratogramas foram registrados no intervalo de 2θ de 1,5 a 70, com velocidade de 0,03 graus a cada 2 segundos. Equipamento localizado no IQ-USP.

As curvas termogravimétricas (TG) foram registradas em um equipamento TG-DSC da Netzsch, modelo STA 409 PC Luxx, que possui um espectrômetro de massa QMS 403 Aelos acoplado. As análises foram realizadas em fluxo de 50 mL/min de ar sintético e taxa de aquecimento 10 °C/min, utilizando-se cadinho de alumina, no qual foram colocados entre 12-15 mg de amostra. O equipamento localizado no IQ-USP.

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram registrados em um equipamento Shimadzu modelo IR-Prestige 21, localizado no ICAQF-UNIFESP, utilizando acessório de reflectância difusa (DRIFT) no modo transmitância e o registro sendo feito com 256 scans no intervalo de 400 – 4000 cm^{-1} e resolução de 4,0 cm^{-1} . Os espectros Raman (FT-Raman) foram registrados no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do IQ-USP em um equipamento Bruker FT-Raman (1064 nm, Nd:YAG, com detector de Ge e resfriado com N_2), no intervalo de 100 – 3500 cm^{-1} , empregando potência de 50 mW, 2048 scans, resolução de 4 cm^{-1} e ganho de 32.

As isotermas de fisissorção de N_2 na temperatura do nitrogênio líquido foram registradas no analisador ASAP 2020N da Micromeritics. As amostras foram previamente aquecidas a

80 °C por 48 horas sob pressão reduzida para remoção de qualquer substância adsorvida nos poros do material. A área superficial específica foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller), e a porosidade pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) que usa o modelo de Kelvin de preenchimento de poros. O equipamento localizado no IQ-USP.

A análise elementar de íons alumínio, magnésio e zinco foi feita em espectrômetro óptico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos, localizado na Central Analítica do IQ-USP. As amostras foram digeridas previamente em ácido nítrico e as determinações efetuadas em triplicata.

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram registradas em um equipamento JEOL, modelo JSM-6610LV utilizando o detector no modo SEI de amostras recobertas com ouro em equipamento DENTON VACUM, modelo DESK V. Equipamento pertencente ao Núcleo de Instrumentação para Pesquisa e Ensino (NIPE) do Centro de Equipamentos e Serviços Multiusuários (ICAQF-UNIFESP).

Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram registradas em um equipamento JEOL, modelo JEM 2100, operando a 200 kV e utilizando raios X característicos para estudar composição através do mapeamento composicional e semi quantitativo (EDS), em amostras dispersas em porta amostra de cobre recoberto com camada de carbono amorfo. Equipamento pertencente a Central Analítica do IQ-USP.

4.2. Procedimentos Experimentais

4.2.1. Síntese do $[Mg_4Al_2(OH)_{12}]CO_3 \cdot xH_2O$ e $[Zn_4Al_2(OH)_{12}]CO_3 \cdot xH_2O$

As matrizes lamelares $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot xH_2O$ e $Zn_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot xH_2O$ foram sintetizadas no Laboratório de Sólidos Lamelares (LaSol, IQ-USP) conforme procedimentos relatados na literatura^{16,58-60} e já empregados em trabalhos do grupo.³ A razão proposta entre os cátions M^{II}/M^{III} em cada matriz foi de 2:1. A escolha por estudar HDL com tais composições vem do fato de apresentarem estruturas cristalinas bem definidas, o que facilita a caracterização estrutural da heteroestrutura final.

O método de síntese adotado foi o método da coprecipitação em valor de pH constante. Os HDL de Mg/Al e Zn/Al contendo ânions carbonato intercalados produzidos serão identificados ao longo do texto como Mg_2Al-CO_3 e Zn_2Al-CO_3 . Os detalhes do procedimento sintético e as respectivas caracterizações das fases preparadas são apresentadas no Apêndice 1.

4.2.2. Síntese da MCM-41

A sílica mesoporosa do tipo MCM-41 foi sintetizada no Laboratório de Materiais Híbridos (LMH, ICAQF-UNIFESP) usando condições reacionais já estabelecidas em trabalhos publicados na literatura^{32,39} e em trabalhos do grupo.³⁰ A escolha por essa SM deveu-se ao fato de ela apresentar uma mesoestrutura altamente ordenada facilmente detectável por equipamentos de difratometria de raios X convencionais e por apresentar mesoporos de formato cilíndrico, que apresentam pouca influência na difusão de espécies através deles.

O método de síntese adotado foi o da hidrólise básica do ortossilicato de tetraetilo (TEOS) na presença de agregados micelares do surfactante hexadeciltrimetilamônio (CTA⁺), que ao fim do processo foram removidos por calcinação. Esta sílica foi preparada isoladamente à heteroestrutura a fim de facilitar a caracterização e a comparação com as heteroestruturas sintetizadas posteriormente. As informações detalhadas do processo de síntese e as respectivas caracterizações realizadas estão descritas no Apêndice 2.

4.2.3. Síntese das Heteroestruturas (HDL@SM)

As heteroestruturas (HDL@SM) foram sintetizadas no Laboratório de Materiais Híbridos (LMH, ICAQF-UNIFESP), conforme procedimentos elaborados com base no trabalho publicado por Zhao e colaboradores,⁴⁹ os quais reportam a síntese da heteroestrutura Mg₂Al-CO₃@SM. As modificações que foram feitas no referido método envolveram o uso do HDL Zn₂Al-CO₃, a utilização de menor concentração de CTA⁺ (85 % menor em relação ao reportado) na formação dos agregados micelares, que atuam como molde para a formação dos mesoporos, visando a formação de um recobrimento mesoporoso ordenado com arranjo igual ao da MCM-41, e o uso de extração em substituição à calcinação para a remoção do molde.

Como padrão para comparação do efeito das modificações propostas no método sintético, heteroestruturas dos HDL Mg₂Al-CO₃ e Zn₂Al-CO₃ foram sintetizadas reproduzindo o método reportado por Zhao.⁴⁹ Em uma síntese típica, 200 mg dos HDL previamente liofilizados foram dispersos sob agitação e com auxílio de ultrassom em 160 mL de água deionizada. Depois, a essa dispersão foram adicionados 0,60 g de CTAB, 1,1 mL de uma solução de NH₄OH 27 % e 120 mL de etanol. Essa mistura foi deixada sob constante agitação em temperatura ambiente por cerca de 30 min para garantir a solubilização completa do CTAB e manter o HDL em dispersão. Após esse período, 0,4 mL de TEOS foram adicionados gota a gota e o sistema foi deixado sob agitação em temperatura ambiente por 6h. A proporção molar final entre os reagentes utilizados foi determinada como sendo: 1 TEOS : 0,5 HDL : 0,86 CTAB : 14,84 NH₄OH : 1067,71 EtOH : 4635 H₂O. O sólido formado

nesta etapa do procedimento foi isolado por centrifugação, lavado com água até eliminação do excesso de hidróxido e seco a 60 °C em estufa à pressão reduzida por 24 h. Depois de macerado em almofariz, o sólido foi transferido para um balão contendo 50 mL de tolueno, previamente destilado e seco, no qual foram adicionados 0,06 mL de TMCS.⁴⁹ O sistema foi deixado sob refluxo por 24 h. Após esse período, o sólido funcionalizado foi calcinado em forno tubular a 550 °C por 6 h. Durante o aquecimento a uma taxa de 2 °C /min foi utilizada atmosfera de N₂ e ao atingir o patamar de temperatura a atmosfera foi trocada para ar. Essa etapa de calcinação foi repetida por mais uma vez em atmosfera de ar para garantir a remoção completa de qualquer material carbonizado residual. As heteroestruturas produzidas por esse método, considerado como padrão, foram caracterizadas por DRX, FTIR, isotermas de fisissorção de N₂ e MEV, e serão identificadas ao longo do texto como Mg₂Al@mSiO₂ e Zn₂Al@mSiO₂.

Já em uma síntese típica do método modificado, 200 mg do HDL liofilizado foram dispersos sob agitação e com auxílio de ultrassom em 15 mL de água deionizada. Depois, a essa dispersão foram adicionados 0,09 g de CTAB e 5,2 mL de uma solução de NH₄OH 27 %. A mistura foi deixada sob agitação em temperatura ambiente por cerca de 30 min. Após esse período 0,4 mL de TEOS foram adicionados gota a gota e o sistema foi deixado sob agitação em temperatura ambiente por 6 h. A proporção molar final entre os reagentes foi: 1 TEOS : 0,5 HDL : 0,125 CTAB : 67,71 NH₄OH : 526,04 H₂O. Com o sólido formado nesta etapa foram repetidos os mesmos procedimentos anteriores de isolamento, funcionalização e calcinação. As heteroestruturas produzidas por esse método modificado serão identificadas ao longo do texto como Mg₂Al@MCM-41 e Zn₂Al@MCM-41.

Um processo alternativo de remoção do molde presente nos materiais foi executado conforme o procedimento: 300 mg de heteroestruturas contendo o CTA⁺ ainda nos poros da sílica (HDL@CTA-SM) foram dispersos em 20 mL de uma solução etanólica contendo 0,4 g de NH₄Cl. O sistema foi deixado sob constante agitação e aquecimento a 60 °C por 40 h. Um condensador de bolas foi utilizado para evitar a perda excessiva de solvente durante o processo. A completa remoção do molde foi acompanhada pelo registro do espectro de FTIR de amostras do sólido coletadas em diferentes intervalos de tempo. As heteroestruturas produzidas nesta etapa, bem como os materiais precursores contendo CTA⁺ nos poros, após lavados e secos foram caracterizados por DRX, FTIR, isotermas de fisissorção de N₂, MEV e MET.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Heteroestruturas produzidas conforme método da literatura

Os difratogramas de raios X registrados das heteroestruturas $\text{Mg}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ e $\text{Zn}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ (após calcinação) preparadas seguindo o procedimento da literatura,⁴⁹ bem como dos compostos intermediários com CTA^+ preenchendo os poros (antes da calcinação), são mostrados na Figura 7.

Os picos de difração observados em valores de 2θ maiores do que 10° são correspondentes aos pertencentes à fase de hidrotalcita.⁵⁷ Os parâmetros de rede calculados para os HDL nas heteroestruturas antes da calcinação foram os mesmos que os calculados para os HDL de carbonato sintetizados isoladamente e mostrados no Apêndice 1, Tabela 3. Já os picos de difração observados na região de baixo ângulo, mais especificamente em 2θ entre 2° e 8° , são referentes ao recobrimento poroso de sílica. O aparecimento de mais de um pico de difração nessa região, como observado, é atribuído a existência de periodicidade mesoestrutural, o que indica a formação de porosidade ordenada, diferentemente do que foi reportado no artigo de onde o procedimento foi seguido. O valor da distância interplanar $d_{(100)}$ para as mesofases de sílica nas heteroestruturas de HDL de $\text{Mg}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ e $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ foi determinado por meio do valor de 2θ em que o pico (100) se encontra, aplicando θ na equação de Bragg

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta \quad (1)$$

na qual $n = 1$ e $\lambda = 1,518 \text{ \AA}$ para o anodo de Cu, com valores calculados respectivamente de $36,7 \text{ \AA}$ ($2\theta = 2,43^\circ$) e $32,8 \text{ \AA}$ ($2\theta = 2,67^\circ$). Essas distâncias são compatíveis com o esperado para a dimensão dos poros formados por micelas de CTA^+ como molde.³⁰ Como o recobrimento poroso apresentou uma periodicidade compatível com um arranjo hexagonal, o parâmetro de rede a_0 foi calculado através da equação de espaçamento interplanar do respectivo sistema cristalino:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Para o plano (100), a equação pode ser reescrita como:

$$a_0 = d_{(100)} (2/\sqrt{3}) \quad (3)$$

Assim, os valores de a_0 calculados foram $42,4 \text{ \AA}$ e $37,9 \text{ \AA}$ respectivamente para o recobrimento de sílica nas heteroestruturas $\text{Mg}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ e $\text{Zn}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$, parâmetro também compatível com o esperado para esse tipo de mesoestrutura de sílica.⁶¹ Observa-se ainda um pico largo entre $20-30^\circ$ atribuído a estrutura de sílica amorfa. Comparativamente, a heteroestrutura formada pelo HDL $\text{Mg}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ (Figura 7 a(I)) é menos cristalina que a formada pelo HDL $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ (Figura 7b (I)), como pode ser observado pela diferença entre suas

intensidades. De fato, o HDL de zinco é mais cristalino que o HDL de magnésio, como demonstrado nos difratogramas de raios X dessas fases mostrados no Apêndice 1. A organização estrutural das fases presentes na heteroestrutura $\text{Mg}_2\text{Al@mSiO}_2$ preparada foi maior também do que a reportada por Harrison e colaboradores em algumas publicações.^{48,52}

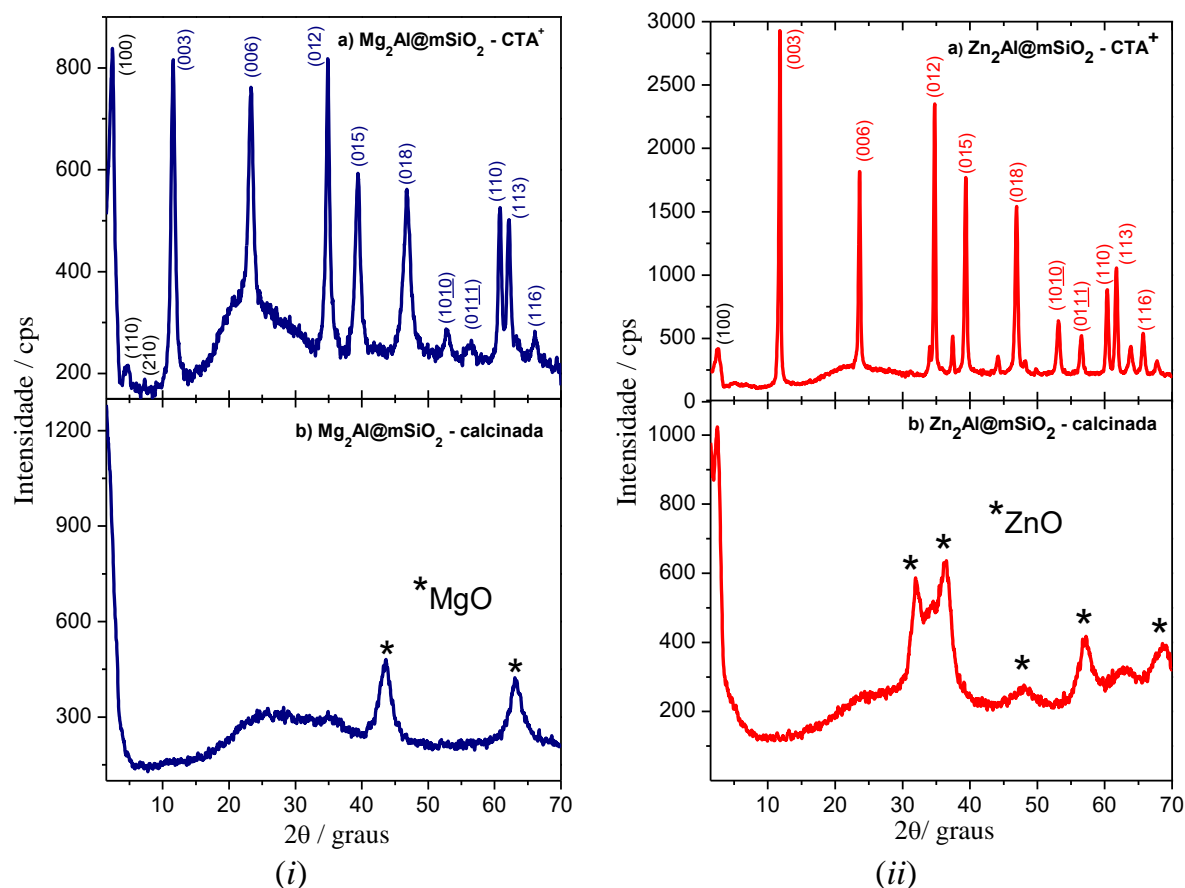


Figura 7: DRX registrados das amostras (i) $\text{Mg}_2\text{Al@mSiO}_2$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al@mSiO}_2$ com (a) CTA^+ preenchendo os poros e após calcinação (b).

Os difratogramas registrados dos sólidos obtidos após o processo de calcinação (Figura 7b(i) e 7b(ii)) mostram que os picos basais (00*l*) referentes ao arranjo lamelar dos HDL bem como os relacionados com a estrutura intralamelar desapareceram, e novos picos surgiram, atribuídos aos óxidos MgO e ZnO presentes na mistura de óxidos $\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ e $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$ formada,^{62–65} podendo os espinélios MgAl_2O_4 e ZnAl_2O_4 estarem ocultos nos picos de difração observados.^{66–70} Conforme visto pela análise termogravimétrica das duas amostras de HDL descritas no Apêndice 1, os eventos de decomposição térmica ocorrem por desidroxilação (liberação de H_2O) e descarbonatação (liberação de CO_2), seguida da modificação estrutural das lamelas, que pode ser notada pelo DRX ao fim desses processos. No caso de $\text{Mg}_2\text{Al@mSiO}_2$, a partir de 300 até 400 °C o HDL do núcleo tem a maior perda dessas moléculas, ocorre o colapso estrutural com formação do MgO,⁷¹ e em 500 °C este já apresenta picos estreitos típicos da sua fase cristalina. Já para o $\text{Zn}_2\text{Al@mSiO}_2$, após a desidroxilação entre

200 e 325 °C e o início do colapso estrutural, forma-se o ZnO com um aumento da cristalinidade de sua fase em 400 até 550 °C, apresentando nanocristais dispersos de forma homogênea em um meio de Al₂O₃ amorfo.^{72,73} A calcinação também promoveu a desorganização do recobrimento de sílica, que perdeu sua periodicidade na organização dos poros, como também foi observado no difratograma reportado por Zhao e colaboradores.⁴⁹

A maior parte dos estudos envolvendo heteroestruturas HDL@SM reportados na literatura utilizam o método de calcinação para remover os moldes no interior dos poros da sílica, mas não apresentam resultados de difratometria de raios X comprobatórios de que o colapso da estrutura lamelar foi evitado.^{48,49,52,53} Como mostrado neste estudo, a temperatura utilizada na calcinação do HDL foi alta o suficiente para levar ao colapso da estrutura lamelar dos HDL estudados, pela decomposição na forma de uma mistura de óxidos amorfos.^{2,19,71} Sabendo que essas fases de HDL estudadas apresentam a propriedade do “efeito memória”,¹⁵ a restauração da organização lamelar dentro do ambiente confinado das heteroestruturas foi avaliada através da reidratação do sólido calcinado. Assim, as heteroestruturas calcinadas foram dispersas à temperatura ambiente em soluções aquosas de NaHCO₃, que apresenta pH tamponado em 8,2, levemente alcalino para não prejudicar a estrutura da sílica.

Os difratogramas de raios X registrados das amostras que passaram pelo processo de reidratação por 24 horas em solução de bicarbonato são mostrados na Figura 8. Na amostra de Mg₂Al@mSiO₂ os picos de difração referentes ao óxido MgO desaparecem quase que por completo, e os picos do HDL Mg₂Al-CO₃ reaparecem com menor intensidade que a observada no material antes da calcinação. Já na amostra reidratada de Zn₂Al@mSiO₂, não ocorreu praticamente nenhuma mudança no perfil de difração, levando à indicação de que nesta heteroestrutura calcinada não foi possível reconstruir a estrutura lamelar.

Além disso, pode-se verificar que mesmo após a reidratação, as heteroestruturas calcinadas perderam parte de sua periodicidade mesoestrutural, ficando aparente apenas a difração do plano (100) da SM. Este fenômeno está relacionado com um colapso parcial da mesoestrutura porosa devido ao meio básico usado no processo de reconstrução ou a uma possível reação entre as fases de HDL e SM no processo de calcinação.

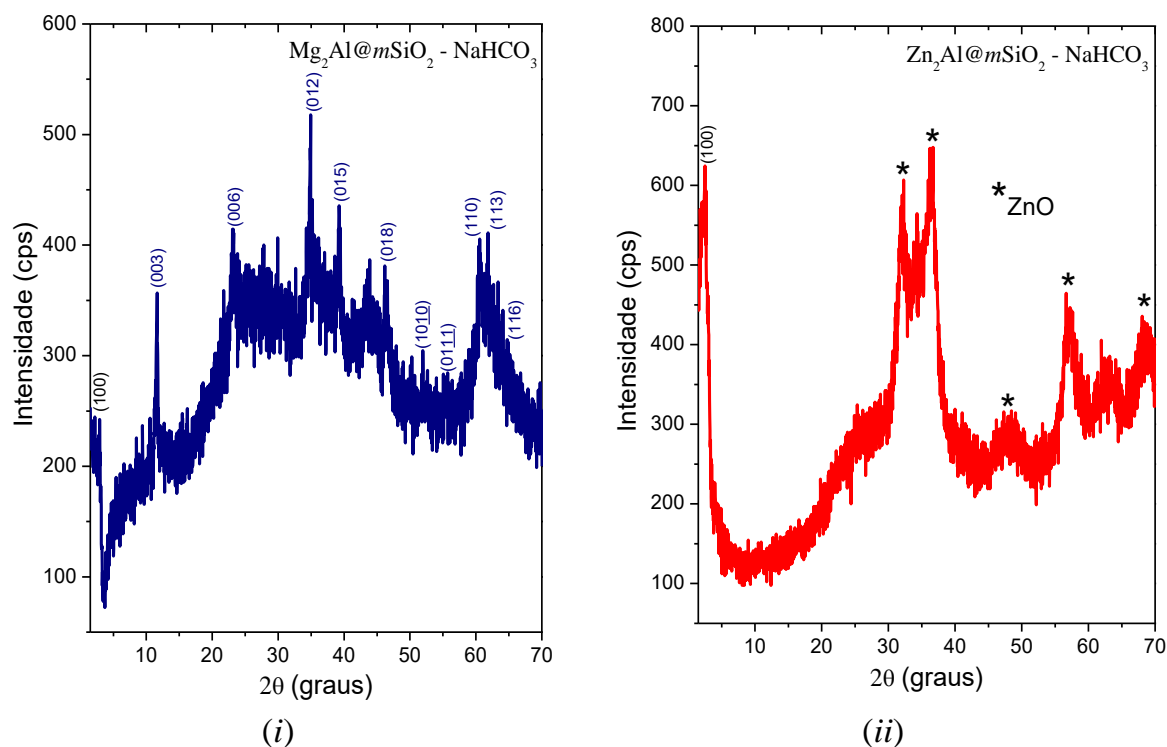


Figura 8: DRX das amostras obtidas após reidratação por 24 h das heteroestruturas (i) $\text{Mg}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$.

No estudo realizado por Harrison e colaboradores em $\text{HDL}@SM$,⁵² foi verificado que o aumento da concentração do precursor de sílica TEOS com relação ao HDL levam a formação de recobrimentos mais espessos, sendo que a amostra que sintetizaram com maior quantidade deste reagente seguiu proporção molar de 1 TEOS : 0,46 HDL : 0,15 CTAB : 1,68 NH_4OH , razões semelhantes às adotadas nos recobrimentos deste trabalho. Como consequência, o aumento da quantidade do precursor pode levar à formação de fases de sílicas mesoporosas segregadas. O recobrimento de sílica pode ainda atuar como uma barreira de transferência de massa, suprimindo tanto a entrada quanto a saída de substâncias no processo de difusão pelos poros.⁴⁸ A união destes fatores permite explicar porque a reconstrução dos HDL foi verificada apenas parcialmente em $\text{Mg}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$, pois as barreiras de sílica tornaram a cinética de reconstrução mais lenta além do possível isolamento de alguns HDL $\text{Mg}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ que podem ter sido reconstruídos à parte (reconstrução de $\text{Mg}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ no Apêndice 1). A eventual segregação de fases da amostra $\text{Zn}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$, por outro lado, não se mostrou como hipótese plausível para o impedimento da reconstrução, uma vez que o HDL $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ isolado foi reconstruído com facilidade (reconstrução de $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ no Apêndice 1); ao invés disso, podem ter ocorrido dois fatores associados: como visto nas discussões sobre o HDL $\text{Zn}_2\text{Al}-\text{CO}_2$, este costuma apresentar colapso da estrutura lamelar de forma pouco menos reversível com formação do espinelio ZnAl_2O_4 ,^{15,67,68,72} e além disso, a camada porosa de sílica reteve as

espécies ao longo da reidratação. A junção destes fatores leva a entender que em $\text{Zn}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ houve um recobrimento efetivo, porém, os óxidos que já apresentavam certa dificuldade em se converter no respectivo HDL de Zn (com relação aos óxidos correspondentes do HDL de Mg) tiveram maior dificuldade por conta do recobrimento.

Outro fator que pode ter impedido uma reconstrução efetiva dos HDL internos é o tempo dos ensaios de reidratação⁶⁶: períodos mais prolongados podem ser utilizados nestas amostras afim de verificar se o processo de reconstrução dentro da casca de sílica com este recobrimento pode ser mais eficiente. A própria exposição ao ar atmosférico leva à ocorrência do efeito memória.

Para verificar se o processo de reconstrução foi efetivo, os espectros FTIR das heteroestruturas $\text{Mg}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ e $\text{Zn}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ (Figura 9) foram sobrepostos para comparação da matriz inorgânica antes e após reidratação, e a atribuição das bandas vibracionais foi feita baseando-se nas estruturas dos HDL.

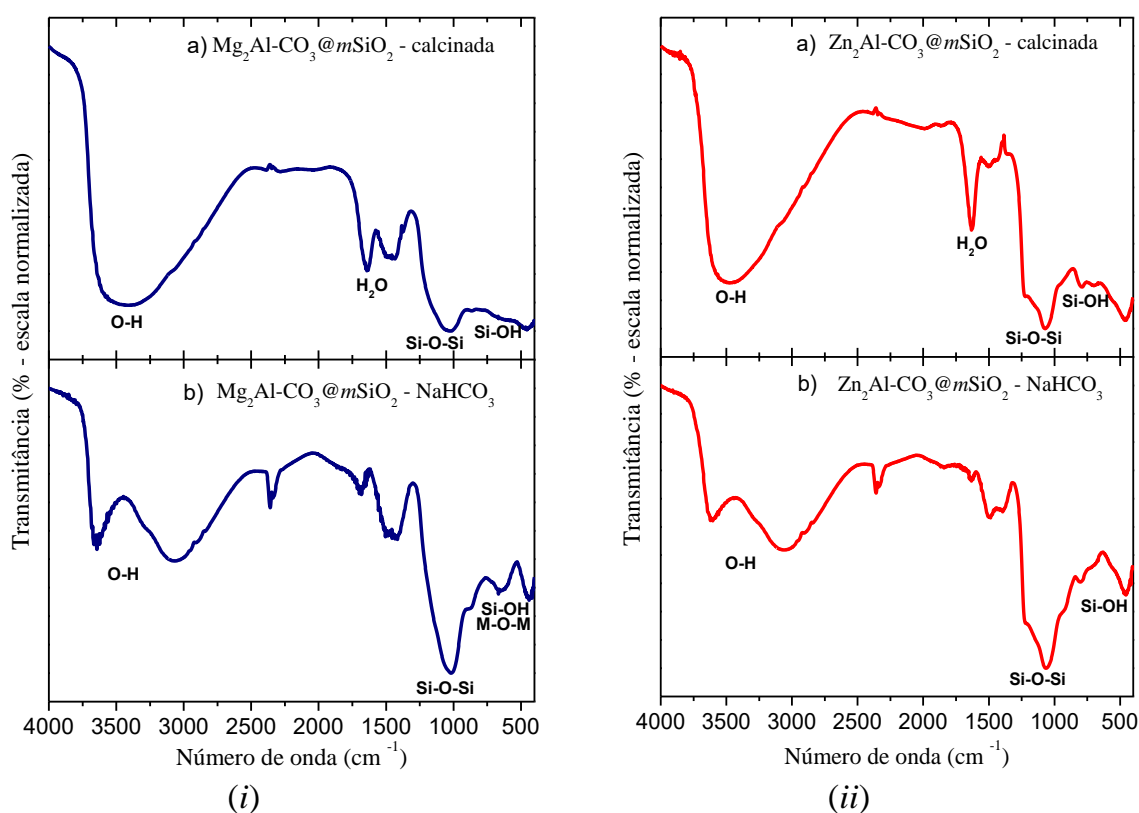


Figura 9: FTIR das amostras obtidas após reidratação por 24 h das heteroestruturas (i) $\text{Mg}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$, com (a) calcinada; (b) reidratada.

No processo de calcinação, uma banda exclusiva em 1350 cm^{-1} referente ao estiramento antissimétrico do íon carbonato presente na região interlamelar ($\nu_{\text{as}}\text{CO}_3^{2-}$) desaparece, confirmando o processo de descarboxilação e decomposição da estrutura.^{74,75} Ainda, ocorre o desaparecimento de pequenas bandas dos modos vibracionais de rede⁷⁵ entre 1000 e 500 cm^{-1}

ocasionados pelas deformações $\delta(\text{O-M-O})$ dos metais das lamelas, com a decomposição da estrutura intralamelar. Após reidratação, na amostra $\text{Mg}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ pode ser observado que as vibrações das ligações O-M-O abaixo de 1000 cm^{-1} voltaram a aparecer em bandas menores, o que confirma que a estrutura lamelar foi parcialmente reconstruída. O mesmo não ocorre para $\text{Zn}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$, que não teve sua estrutura lamelar recuperada, conforme visto pela análise de DRX (Figura 8 ii). Não se notam mudanças significativas na intensidade da banda do ânion carbonato, não havendo a inserção deste ânion na região interlamelar em grandes proporções após reconstrução das lamelas.

Com relação às vibrações comuns aos HDL e à sílica, na faixa entre 3700 e 3000 cm^{-1} notou-se que banda larga correspondente ao estiramento (νOH) da ligação O-H de grupos hidroxila dos grupos silanóis e da lamela e de moléculas de água de adsorção^{30,57,76} foi dividida em duas bandas na reidratação, em 3630 e 3060 cm^{-1} . Isso ocorreu possivelmente por conta da secagem das amostras antes das análises, como pode se notar também com a diminuição da banda em 1650 cm^{-1} da H_2O adsorvida.

O método de remoção dos moldes da sílica por meio de extração com solução de NH_4Cl é uma alternativa à decomposição térmica por calcinação, que visa não comprometer as heteroestruturas e ainda otimizar as propriedades físicas e químicas vantajosas dos HDL e SM que não podem ser aproveitadas em amostras calcinadas.

As estruturas das matrizes $\text{Mg}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ e $\text{Zn}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ após tratamento com solução de extração foram avaliadas pelos difratogramas de raios X registrados, que se encontram na Figura 10. Os primeiros dados a serem verificados foram os picos de difração correspondentes aos HDL: todos os picos foram mantidos, com destaque aos picos basais (003) e (006) e o pico da estrutura intralamelar (110), ocorrendo somente um leve alargamento e diminuição da intensidade dos mesmos, que pode ser atribuído ao recobrimento de sílica mesoporosa e à lixiviação de Al(III) à Al(OH)_4^- da estrutura das lamelas.⁵² Na região de baixo ângulo, por outro lado, podem ser vistos os picos de difração da sílica, que após extração dos moldes mostraram uma certa diminuição de intensidade junto a perda de parte da organização estrutural, podendo ser atribuída a uma pequena degradação da estrutura porosa nas condições básicas.⁴⁸ A estrutura lamelar dos HDL não foi comprometida e o recobrimento de sílica perdeu parte de sua organização, o que contribuiu para as heteroestruturas manterem o arranjo *core-shell*, mas com um menor acesso do meio externo ao núcleo. Houve deslocamentos muito pequenos na posição dos picos basais (00 l) dos HDL, que dificilmente justificariam a inserção de ânions Cl^- em excesso no lugar de CO_3^{2-} através de um aumento do espaçamento basal c , dada a grande seletividade do ânion carbonato na região interlamelar.⁷⁷

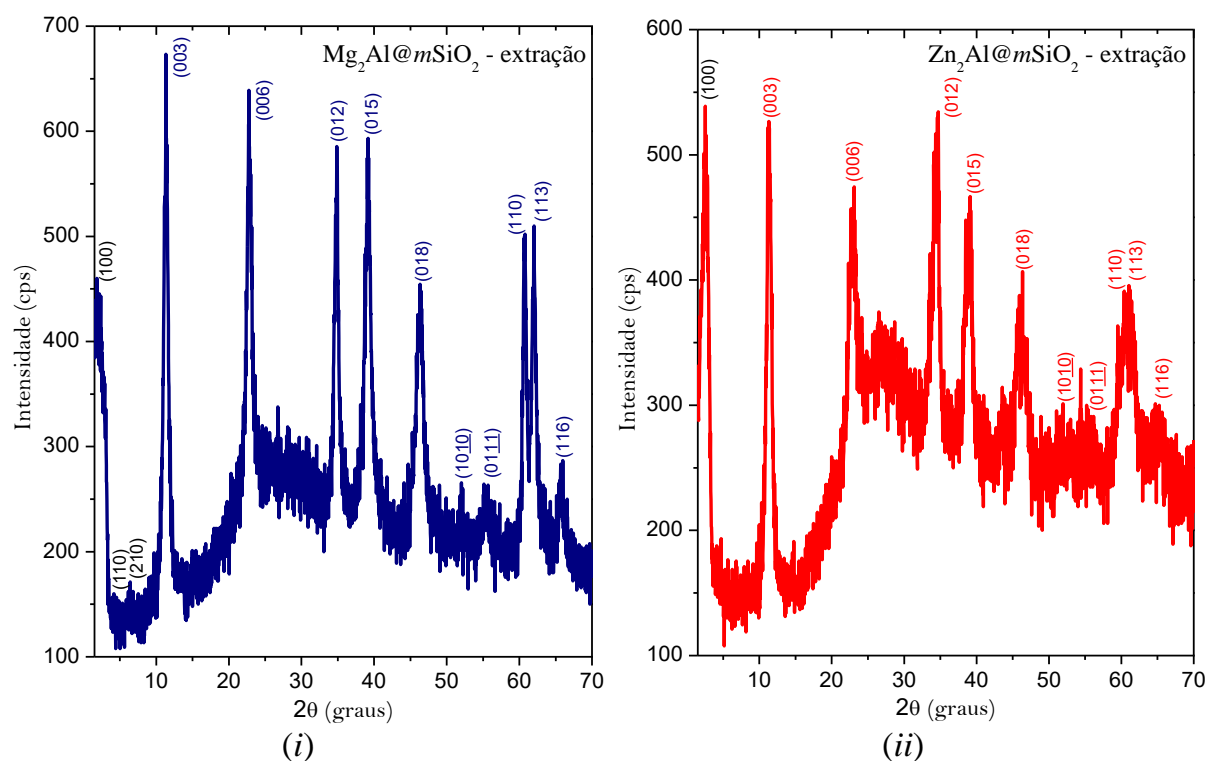


Figura 10: DRX das amostras obtidas após extração do CTA^+ das heteroestruturas (i) $\text{Mg}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das heteroestruturas $\text{Mg}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ e $\text{Zn}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ após extração foram apresentados junto às correspondentes mesofases de sílica buscando verificar se a remoção dos moldes de CTA^+ foi efetiva e também acompanhar se a composição das estruturas de HDL e de SM foi mantida. Os espectros podem ser vistos na Figura 11. As principais bandas dos grupos orgânicos se encontram em 2920 e 2850 cm^{-1} , referentes à deformação axial antissimétrica e simétrica da ligação C—H da cadeia carbônica, ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$), que desaparecem após o processo de extração no tempo de ensaio, confirmando a eliminação dos moldes de maneira efetiva, tal como foi para o processo de calcinação.⁷⁸ Com relação aos HDL, a banda ($\nu_{\text{as}}\text{CO}_3^{2-}$) em 1350 cm^{-1} aparenta ficar menos intensa após a extração, podendo ter ocorrido a troca de alguns ânions carbonato por cloreto, ou ainda a perda destes com a possível lixiviação das matrizes lamelares no pH ácido.⁵² As bandas entre 1000 e 500 cm^{-1} referentes às ligações M—O e M—O—H das lamelas^{52,75} permanecem no espectro apesar de perder intensidade, confirmando que os HDL não foram comprometidos. Por fim, podem ser observadas as bandas comuns às duas amostras, referentes a vibrações típicas da sílica que se encontra nos recobrimentos, antes e após a extração, e ainda de parte dos HDL. Na faixa entre 3750 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} são encontradas as bandas correspondentes ao estiramento (νOH) da ligação O—H de grupos hidroxila dos grupos silanóis e da lamela, e de moléculas de água de adsorção.^{30,57,76}

Outra banda, em 1650 cm^{-1} é ocorrente devido à vibração angular $\delta(\text{OH})$ da água.^{30,74-76} Em 1220 e 1070 cm^{-1} ocorrem vibrações de estiramento antissimétrico ($\nu_{\text{ass}}\text{ Si-O-Si}$) do grupo siloxano.^{30,53,76} Em baixos números de onda encontram-se bandas que podem ter contribuído para ocultar parte das bandas das ligações dos metais nas lamelas, sendo estas: o estiramento Si-OH em 950 cm^{-1} , e em 800 cm^{-1} a deformação angular por dobramento Si-O-Si , e a deformação angular por rotação do Si-O-Si em 450 cm^{-1} .^{30,76}

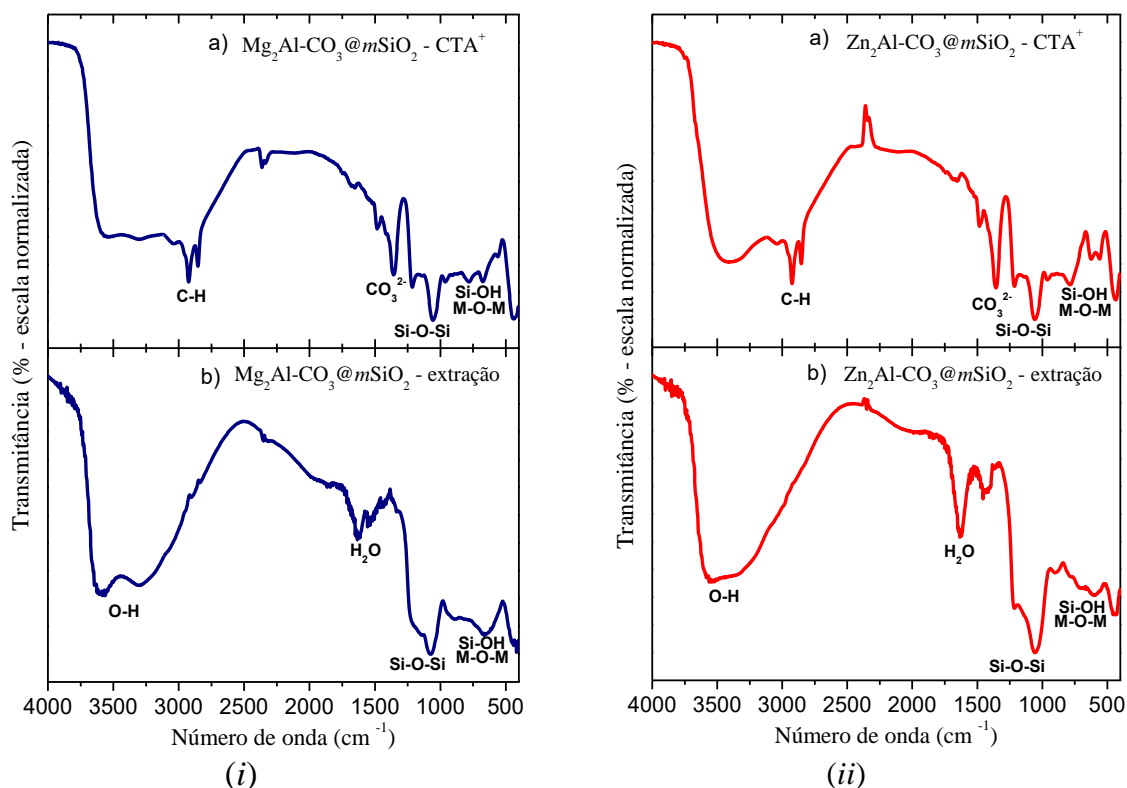


Figura 11: FTIR das amostras obtidas após extração do CTA^+ das heteroestruturas (i) $\text{Mg}_2\text{Al@mSiO}_2$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al@mSiO}_2$, com (a) CTA^+ preenchendo os poros e (b) extração.

As isotermas de fisissorção de nitrogênio das amostras foram colocadas juntas para comparar características de porosidade entre $\text{Mg}_2\text{Al@mSiO}_2$ e $\text{Zn}_2\text{Al@mSiO}_2$ que tiveram remoção dos moldes por calcinação e por extração com solução. As isotermas referentes ao processo de calcinação e extração se encontram respectivamente na Figura 12 (a) e (b).

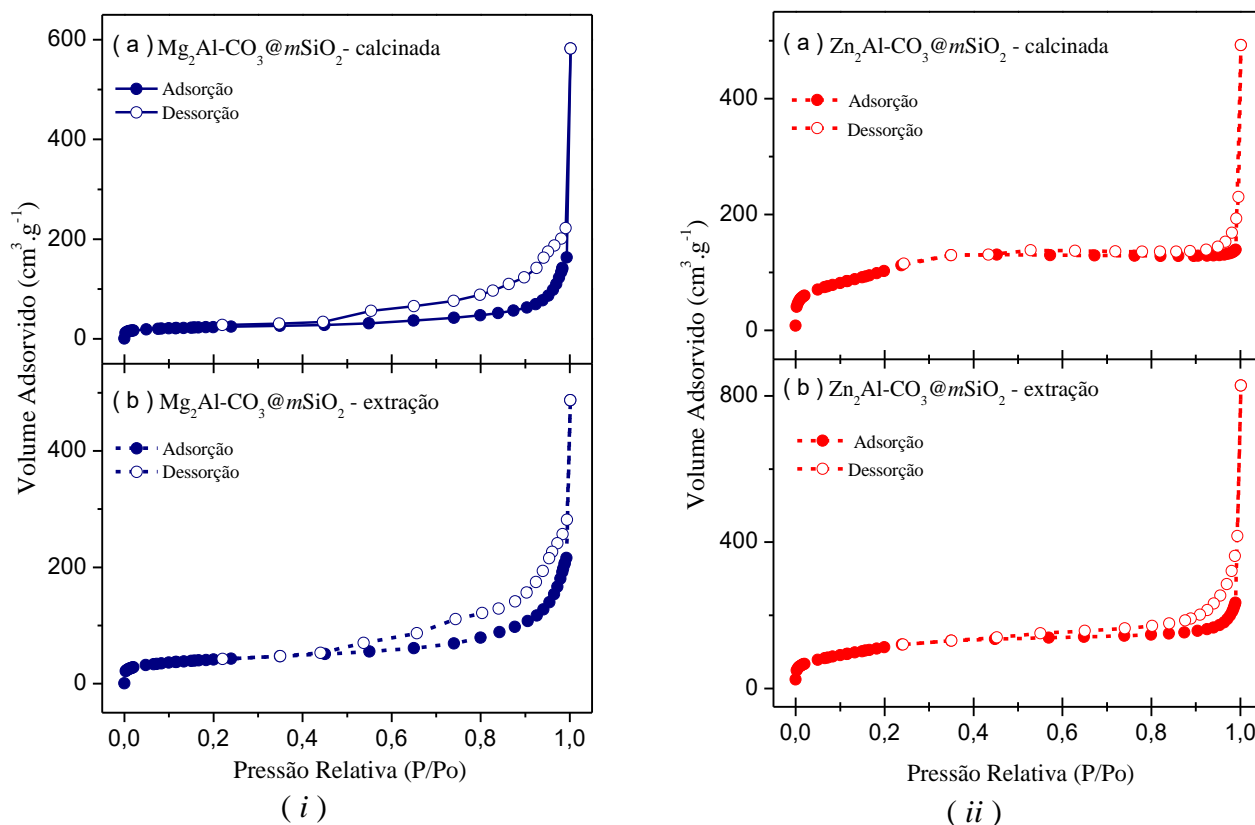


Figura 12: (a) Isotermas de fisissorção de N_2 das heteroestruturas (i) $\text{Mg}_2\text{Al@SiO}_2$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al@SiO}_2$ obtidas após calcinação e (b) obtidas após extração.

Inicialmente falando das heteroestruturas que foram calcinadas, estas apresentaram perfil do tipo *II*, conforme classificação da IUPAC, característico de materiais não porosos ou macroporosos, onde há uma adsorção inicial de monocamada seguida de multicamadas em regiões de pressão relativa (P/P_0) elevada.^{79,80} Em $\text{Mg}_2\text{Al@SiO}_2$, o ponto onde ocorre a transição de cobertura por monocamada para multicamada não é distinto. A observação de uma histerese do tipo *H3* entre as curvas de adsorção e dessorção, pode indicar a presença de agregados de partículas semelhantes a placas ou ainda uma rede de macroporos não preenchidos completamente. Na $\text{Zn}_2\text{Al@SiO}_2$ o ponto de transição é mais acentuado, e foi observada uma histerese mais estreita, também, do tipo *H3*, mas por representar uma isoterma quase totalmente reversível, existe a possibilidade da presença de partículas de SM isoladas contribuindo para o perfil observado.^{79–81} Isotermas com perfis semelhantes foram relatadas em outros trabalhos envolvendo heteroestruturas, porém erroneamente atribuídas ao tipo *IV*, tendo em vista que um patamar de saturação deve ser observado nesse tipo de isoterma.^{48,49,52} A área superficial foi obtida pelo método BET, e os valores de volume e tamanho de poros calculados pelo método BJH, ambas usando como referências as curvas de dessorção. Estes valores são apresentados na Tabela 1. O recobrimento do HDL de $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ não produziu aumentos de área superficial e volume de poros significativos como o esperado para a presença do recobrimento de sílica

mesoporosa. A queda no volume de poros após a calcinação pode ter sido causada pela oclusão dos mesmos pelos óxidos formados na decomposição térmica do HDL. Por outro lado, o aumento significativo de área superficial foi observado com o recobrimento do HDL de $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$ e pouco influencia no volume de poros, seja após a calcinação ou a extração.

Tabela 1: Valores de área superficial, volume e tamanho médio de poros para as respectivas heteroestruturas HDL@mSiO₂: calcinada e pós extração. Valores para os HDL Mg/Al e Zn/Al sintetizados colocados como referência.

Amostra	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro de poro (Å)
HDL Mg₂Al-CO₃	104,1	0,68	127,6
Mg₂Al@mSiO₂ calc.	83,4	0,35	108,4
Mg₂Al@mSiO₂ extr.	148,4	0,43	116,2
HDL Zn₂Al-CO₃	16	0,23	510,7
Zn₂Al@mSiO₂ calc.	376,4	0,22	82,4
Zn₂Al@mSiO₂ extr.	417	0,52	140,4

A Figura 13 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários (SEI) para as heteroestruturas ao longo da síntese, mostrando o hábito das partículas em cada etapa. Todas as amostras mostraram que o hábito de “pétalas” da estrutura “*sand-rose*” dos HDL (conforme imagens do Apêndice 1) foi modificado para partículas tabulares ou esferas bem definidas de diâmetro em torno de 450-500 μm nas heteroestruturas. Entretanto, sabe-se que partículas esféricas são comumente produzidas na síntese de SM do tipo MCM-41 quando a amônia é utilizada como base e etanol como co-solvente (os reagentes utilizados para o preparo das heteroestruturas descritas), o que leva à possibilidade de terem se formado partículas de sílica segregadas com aos HDL.⁸⁰ Para as heteroestruturas contendo molde no interior, observou-se uma melhor resolução, dada a pequena diferença de contraste entre os poros e as paredes de sílica nas esferas. Para as amostras calcinadas e as que foram reidratadas, essa diferença de contraste aumenta após a remoção do surfactante, além de ter ocorrido uma certa aglomeração das partículas devido à condensação de grupos silanóis e a desestruturação de algumas partículas. No caso das heteroestruturas que passaram por extração dos moldes, algumas esferas permaneceram intactas, enquanto outras mostraram ter sofrido desestruturação com o pH ácido da solução de extração, ou mesmo não terem sido formadas, como nos HDL Zn₂Al-CO₂ que não foram recobertos pela SM.

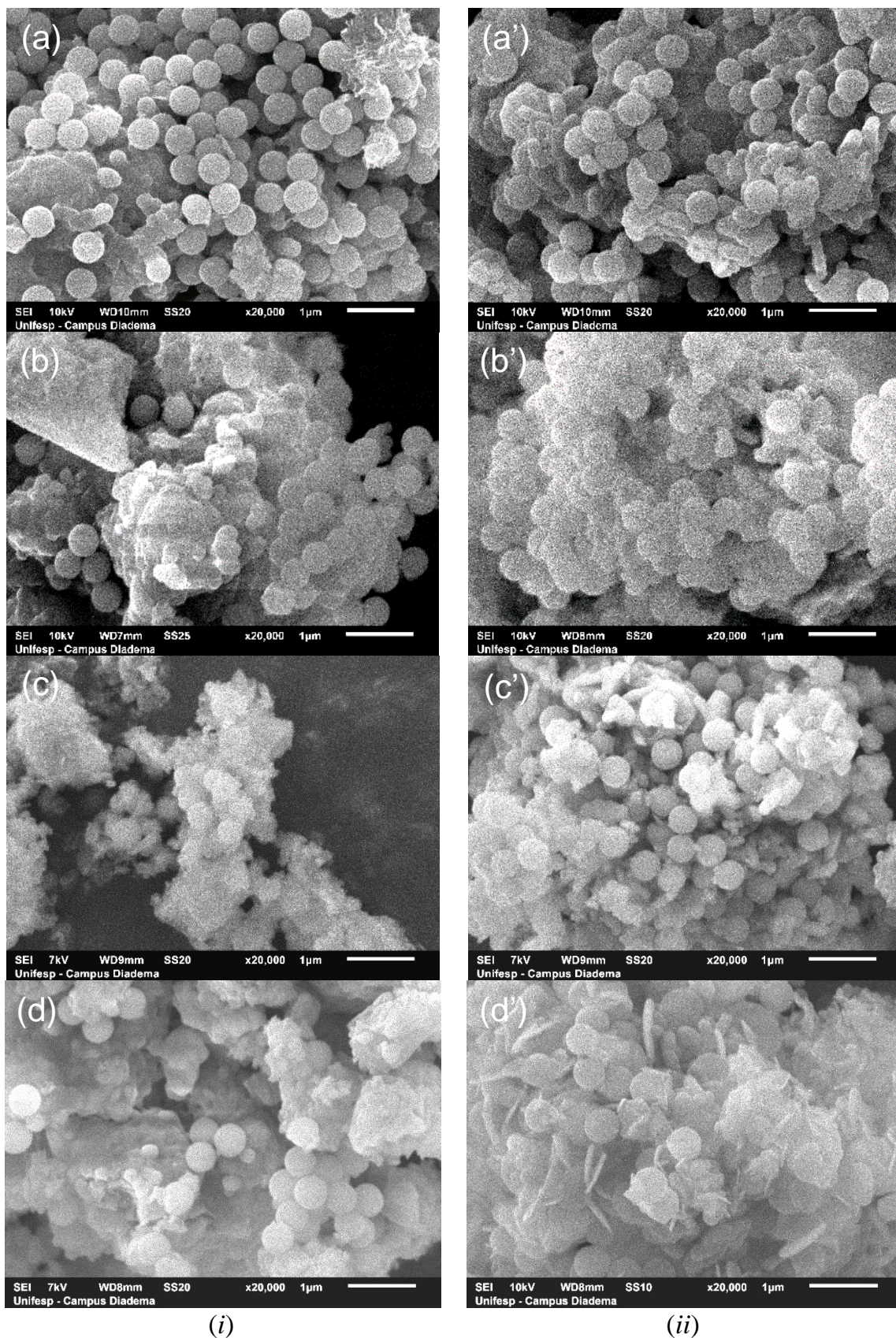


Figura 13: Imagens de MEV, mostrando heteroestruturas obtidas (i) $Mg_2Al@mSiO_2$ e (ii) $Zn_2Al@mSiO_2$ nas etapas: (a,a') mesofases após recobrimento; (b,b') calcinadas; (c,c') reidratadas em $NaHCO_3$; (d,d') pós extração.

5.2. Heteroestruturas produzidas conforme método modificado

Os difratogramas de raios X das heteroestruturas $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$ e $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$ registrados foram apresentados de maneira a compreender as mudanças estruturais que ocorreram ao longo do processo de remoção dos moldes de CTA^+ e a ocorrência de reestruturação entre a calcinação e a reidratação de amostras correspondentes. Iniciando pelas heteroestruturas contendo moldes em seu interior, na Figura 14a observa-se que os picos de difração a partir de $2\theta = 10^\circ$ correspondem aos planos atômicos (hkl) da hidrotalcita,⁵⁷ tendo picos localizados nos exatos valores de 2θ dos correspondentes HDL, $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ e $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$ e, conseqüentemente, os mesmos valores de distâncias interplanares e parâmetros de rede encontrados nos HDL isolados, conforme Apêndice 1. Em regiões de baixos ângulos, para 2θ entre 2° e 8° foram encontrados os picos de difração da sílica mesoporosa, que se encontram mais definidos nestas amostras do que nas anteriores (Figura 7) devido ao maior grau de ordenamento dos poros conseguido com o recobrimento de MCM-41. Assim, o valor de d_{100} calculado para o recobrimento de sílica na Figura 14a foi de: $37,7 \text{ \AA}$ ($2\theta = 2,34^\circ$) para a heteroestrutura $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$, e de $40,9 \text{ \AA}$ ($2\theta = 2,16^\circ$) para $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$; valores correspondentes ao que se espera para a MCM-41 produzidas com micelas de CTA^+ como molde.^{24,30} O parâmetro de rede a_0 também foi calculado por meio da equação de espaçamento interplanar para o sistema cristalino hexagonal, obtendo-se os valores de $43,6 \text{ \AA}$ para $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$ e $47,2 \text{ \AA}$ para $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$, valores também próximos aos de mesoestruturas de sílica que contém surfactante nos poros.⁶¹ Tais valores de a_0 se apresentaram maiores do que os das correspondentes heteroestruturas seguindo recobrimento da literatura ($42,4 \text{ \AA}$ e $37,9 \text{ \AA}$ para $\text{Mg}_2\text{Al@mSiO}_2$ e $\text{Zn}_2\text{Al@mSiO}_2$, respectivamente).

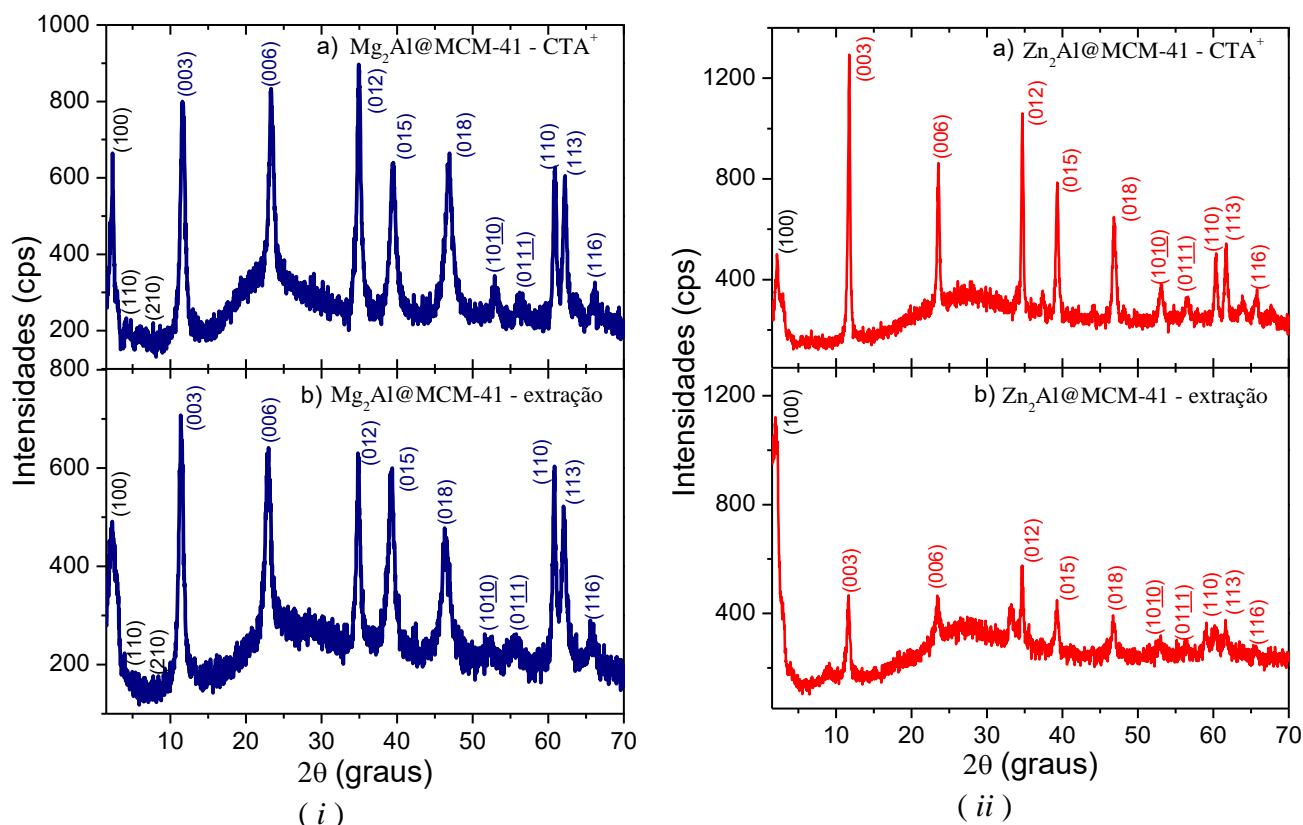


Figura 14: DRX das amostras obtidas ao longo do processo de síntese das heteroestruturas (i) $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$, com (a) CTA^+ preenchendo os poros; (b) extração.

Para o processo de extração, os difratogramas obtidos (Figura 14 b) foram apresentados junto aos seus correspondentes ainda com os moldes. Verificou-se que todos os picos, tanto os da sílica quanto os demais dos HDL, se mantiveram nas mesmas posições de 2θ , demonstrando que o tratamento com solução de NH_4Cl não compromete a estrutura lamelar dos HDL, muito menos a da mesofase da sílica que teve seus moldes removidos. Notou-se apenas um alargamento e perda de intensidade dos picos referentes aos HDL, que como explicado anteriormente, pode ter tido influência do pH ácido na lixiviação do alumínio presente nas lamelas.^{48,52} Pode-se notar ainda um aumento expressivo na intensidade do pico da sílica para a amostra $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$ após a extração, o que se relaciona ao aumento do contraste eletrônico entre os poros vazios com relação às paredes de sílica amorfa, levando à conclusão de que o recobrimento de MCM-41 proposto apresentou maior facilidade de remoção dos moldes de CTA^+ devido à maior organização estrutural desta camada comparativamente às heteroestruturas $\text{Mg}_2\text{Al@mSiO}_2$ e $\text{Zn}_2\text{Al@mSiO}_2$.

Os processos de calcinação para remoção dos moldes também foram avaliados, e para verificar a ocorrência do efeito memória nas heteroestruturas HDL@MCM-41, foram feitos ensaios de reidratação em soluções de NaHCO_3 , de maneira semelhante aos ensaios anteriores, porém, dessa vez as matrizes foram mantidas durante diferentes períodos no meio: inicialmente

foi feito um primeiro ensaio durante 72 horas seguidas, tendo as amostras sido lavadas, secas e separadas para as respectivas caracterizações químicas e estruturais; posteriormente as heteroestruturas foram redispersas em novas soluções e mantidas sob agitação por mais 72 horas, no final sendo caracterizadas após um total de 144 horas. No caso da heteroestrutura $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$, verificou-se que ocorreu uma mudança na amostra calcinada, que era de coloração branca quando continha CTA^+ , e tornou-se acinzentada após a remoção dos moldes, o que não pode ser atribuído à presença de carbonização, uma vez que a mesma foi calcinada duas vezes, sendo a última somente em atmosfera de ar.

Nos difratogramas correspondentes às heteroestruturas calcinadas, observou-se que os picos referentes aos HDL desaparecem completamente. Para $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$ (Figura 15 *i. a*), surgiram novos picos associados ao óxido MgO ,⁷¹ após a decomposição térmica do HDL $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$. Por outro lado, a heteroestrutura $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$ calcinada (Figura 15 *ii. a*) não apresentou o mesmo padrão de difração das heteroestruturas com recobrimento que seguiu a metodologia de Zhao: ao invés de picos dos óxidos ZnO ou ZnAl_2O_4 , o difratograma mostrou uma única região larga e pouco intensa em 2θ em $\sim 30^\circ$. Esta diferença indica uma provável mudança de fase entre o HDL $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$ e a SM MCM-41, havendo a possibilidade de ter ocorrido uma reação entre o HDL do interior da heteroestrutura com sua casca, formando algum silicato de Zn/Al/Si .

O fenômeno de formação de uma nova fase entre HDL/SM também foi observado recentemente em um estudo de O'Hare e colaboradores,⁵⁵ que apesar de ter sintetizado uma heteroestrutura composta por um núcleo de SM recoberto com HDL $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$, realizou o acompanhamento da decomposição térmica da heteroestrutura por meio de difratogramas de raios X, no qual o grupo pôde observar o aparecimento de um pico largo e pouco intenso em $2\theta = 35,1^\circ$, que se intensificou junto aos demais picos referentes ao óxido MgO e à região larga em torno de 20° equivalente às fases de sílica amorfa ao longo de dois aquecimentos, em 350 e 700 °C. A equipe atribuiu este novo pico a difrações de uma nova fase, $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, que acreditam ter sido formada pela reação da sílica com MgO e AlO_x durante a decomposição do HDL. Tal conclusão não pode ser tomada com toda certeza para as heteroestruturas de Zn aqui descritas, entretanto como ZnO e ZnAl_2O_4 tendem a formar misturas mais cristalinas, há a possibilidade de a difração observada corresponder a uma nova fase $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3/\text{SM}$, ainda desconhecida.

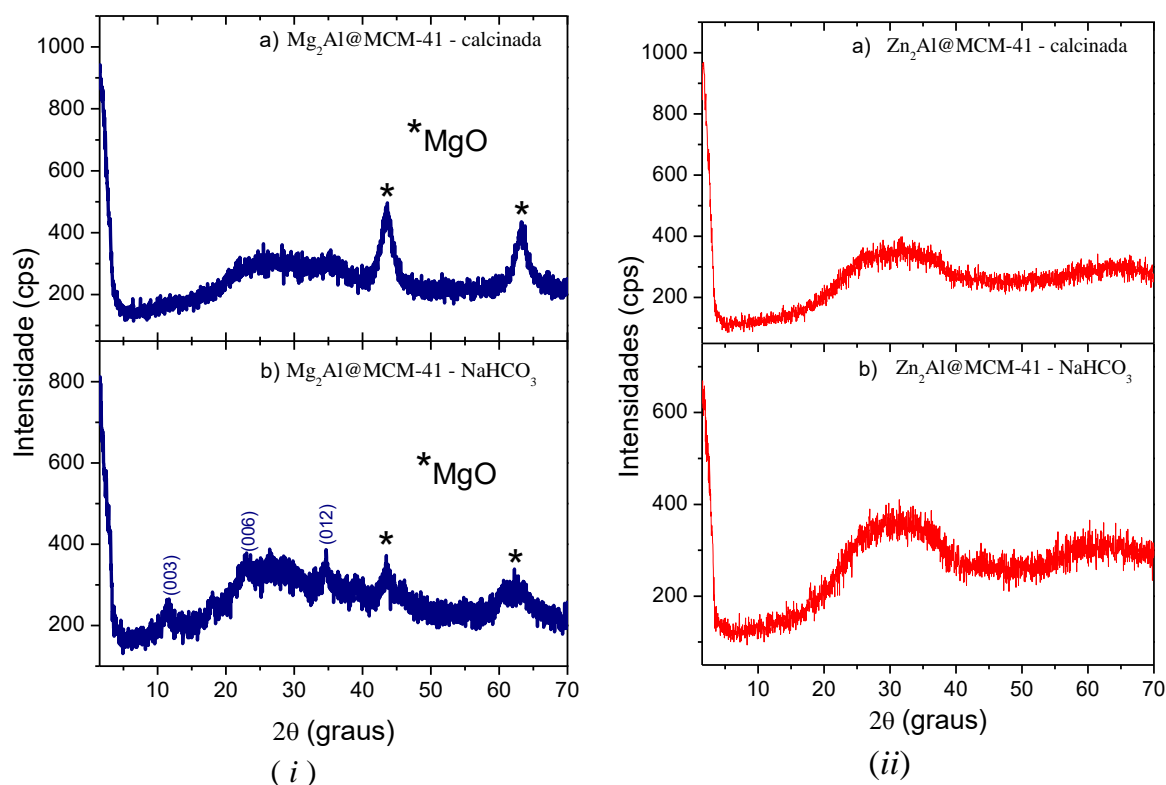


Figura 15: DRX das amostras obtidas ao longo do processo de síntese das heteroestruturas (i) $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$, com (a) calcinada; (b) reidratada durante 144 h.

As amostras calcinadas que passaram pelos ensaios de reidratação em solução de bicarbonato tiveram seus difratogramas apresentados em sequência para verificação da reconstrução e se encontram na Figura 15 b.

Inicialmente, o ensaio de 72 horas em solução (não apresentado aqui) não trouxe mudanças nos difratogramas: tanto os picos referentes aos óxidos de $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ calcinado quanto a região larga da fase de sílica da $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3/\text{MCM-41}$ permaneceram com o mesmo perfil, indicando que nenhuma reconstrução ocorreu. Já o ensaio subsequente, totalizando 144 horas em solução permitiu averiguar a ocorrência do efeito memória na amostra $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$, que apresentou uma diminuição das difrações do MgO simultânea ao ressurgimento de picos característicos do HDL interno nesta heteroestrutura, mesmo que com baixas intensidades. Para $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$ não foi observada mudança no perfil do difratograma mesmo após o segundo ensaio: a ausência dos picos de ZnO impossibilitou seu desaparecimento durante uma possível reestruturação e ressurgimento dos picos do HDL de Zn. Como visto, a reconstrução dos HDL sem recobrimento via efeito memória foi confirmada em ensaios de reidratação em bicarbonato (vide Apêndice 1), até mesmo para $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$, que tende a formar óxidos de maneira irreversível com a decomposição nas temperaturas utilizadas,^{68,73} a reconstrução foi bem-sucedida. Sendo assim, foi demonstrado que o recobrimento dos HDL por MCM-41 acarretou em um impedimento parcial do acesso da

solução às estruturas lamelares do núcleo das heteroestruturas, podendo esta propriedade ser utilizada tanto na absorção quanto na liberação de substâncias, trazendo aplicações da SM também às heteroestruturas.

O processo de reconstrução apresentou menor velocidade no método de recobrimento com MCM-41 adotado em relação ao método do grupo de Zhao: a amostra $\text{Mg}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$ precisou de somente 24 horas para voltar a apresentar os picos de difração do HDL $\text{Mg}_2\text{Al}-\text{CO}_3$ (Figura 8 *i.*), enquanto que $\text{Mg}_2\text{Al}@MCM-41$ mesmo após 72 horas de ensaio ainda não havia apresentado reestruturação. Isto pode estar relacionado à uma eventual segregação de fases entre os HDL e as SM nas amostras $\text{HDL}@m\text{SiO}_2$, pela qual a reconstrução de parte dos HDL isolados no meio em que se encontram as heteroestruturas ocorreu de forma independente com relação aos HDL recobertos, tendo seus planos detectados nos difratogramas. Já as amostras $\text{HDL}@MCM-41$ tiveram um recobrimento efetivo melhor, tornando o processo de difusão da solução através dos poros da camada externa de sílica mais lento.

Conforme mencionado, a calcinação pode ter acarretado uma reação do HDL com a sílica e formação de uma outra fase na amostra $\text{Zn}_2\text{Al}@MCM-41$, como evidenciado pelos difratogramas, nos quais sua região larga ressaltada se mantém mesmo após 144 horas de ensaios de reidratação (Figura 15 *ii.b*). A mesma reação não ficou evidenciada na amostra $\text{Zn}_2\text{Al}@m\text{SiO}_2$, que demonstrou ter um recobrimento efetivo, porém os óxidos que já apresentavam certa dificuldade em se converter no respectivo HDL, tiveram maior dificuldade por conta do recobrimento. Para o recobrimento aqui descrito, por outro lado, $\text{Zn}_2\text{Al}@MCM-41$ também contou com a menor velocidade de difusão da solução por conta da porosidade da sílica, porém também foi observada a possibilidade de reação entre as fases do núcleo e do recobrimento.

Deve-se levar em consideração que o tempo dos ensaios pode ter influenciado na reconstrução de espécies em ambos os recobrimentos, também sendo um fator determinante nos ensaios de reidratação destas heteroestruturas.

As propriedades texturais das heteroestruturas $\text{HDL}@MCM-41$ foram verificadas pelas isotermas de fisissorção de nitrogênio, que permitiram a avaliação do recobrimento de sílica MCM-41 realizado segundo a metodologia adotada.

A Figura 16 apresenta as isotermas das heteroestruturas que passaram pelo processo de extração para remoção dos moldes no interior dos moldes da SM. O perfil das isotermas de fisissorção foi semelhante ao obtido para as heteroestruturas com recobrimento conforme literatura, reportados anteriormente. Os valores obtidos para as medidas de área, volume e tamanho de poros medidos foram apresentados na Tabela 2. Pode-se observar que após o

recobrimento de MCM-41 e extração subsequente, de maneira geral houve um aumento considerável desses valores, o que está relacionado a um grande aumento da adsorção de nitrogênio como consequência do volume livre dos poros da sílica, especialmente em $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$. A heteroestrutura de Zn mostrou um aumento na quantidade de N_2 adsorvido na faixa de P/P_0 0,1 a 0,4, semelhante ao processo de condensação capilar que ocorre em isotermas do tipo IV. Os maiores valores de área para a heteroestrutura de Zn com relação à de Mg se deve ao fato de que os poros em $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$ são menos acessíveis, possivelmente por conta da deposição de uma fase oxi-hidróxi alumínio amorfa resultante da extração do molde, após lixiviação de Al(III) .⁵²

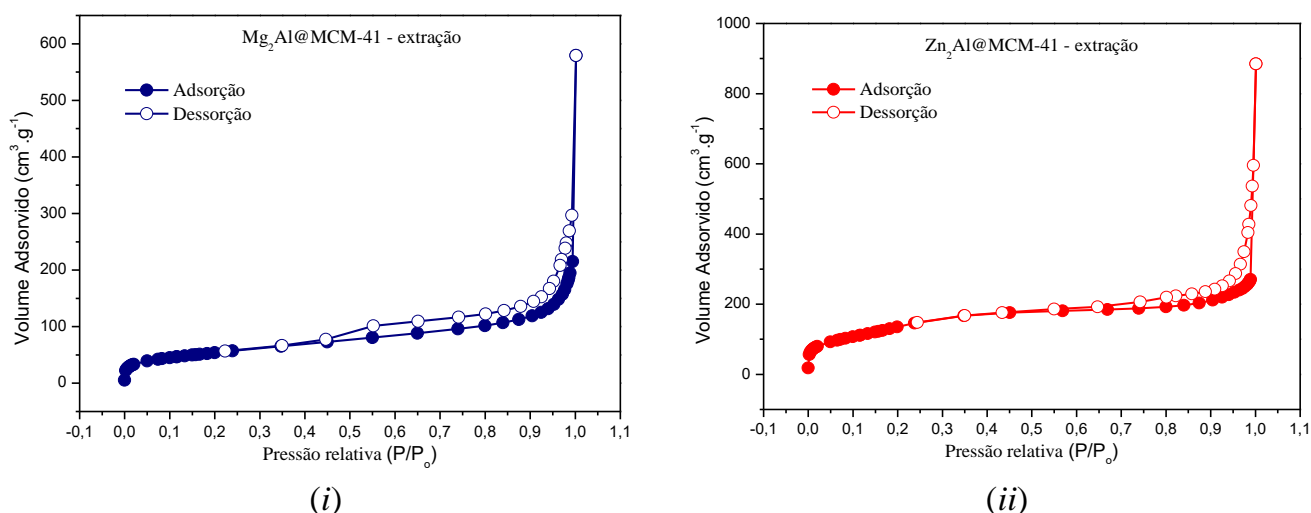


Figura 16: Isotermas de fisissorção de N_2 obtidas após extração das heteroestruturas (i) $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$.

Tabela 2: Valores de área superficial, volume e tamanho médio de poros para as respectivas heteroestruturas HDL@MCM-41: calcinada; pós extração; reidratada por 72 horas. Valores para os HDL Mg/Al e Zn/Al sintetizados colocados como referência.

Amostra	Área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Diâmetro de poro (Å)
HDL $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$	104	0,68	128
$\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41 calc.}$	92	0,33	122
$\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41 extr.}$	197	0,44	101
$\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41 reid.}$	280	0,65	108
HDL $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$	16	0,23	511
$\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41 calc.}$	46	0,31	380
$\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41 extr.}$	500	0,68	130
$\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41 reid.}$	223	0,49	183

As isotermas para as amostras que passaram por calcinação foram dispostas na Figura 17. O perfil manteve-se com isotermas do tipo *II*, semelhante aos anteriores. Suas áreas superficiais, volumes e diâmetros de poros também foram apresentados da Tabela 2. Em ambos os casos, pode-se notar que houve um aumento das áreas superficiais e volumes de poros destas amostras, inferior com relação às suas correspondentes heteroestruturas que passaram por extração, o que se deve à estrutura porosa que foi mantida intacta após extração.

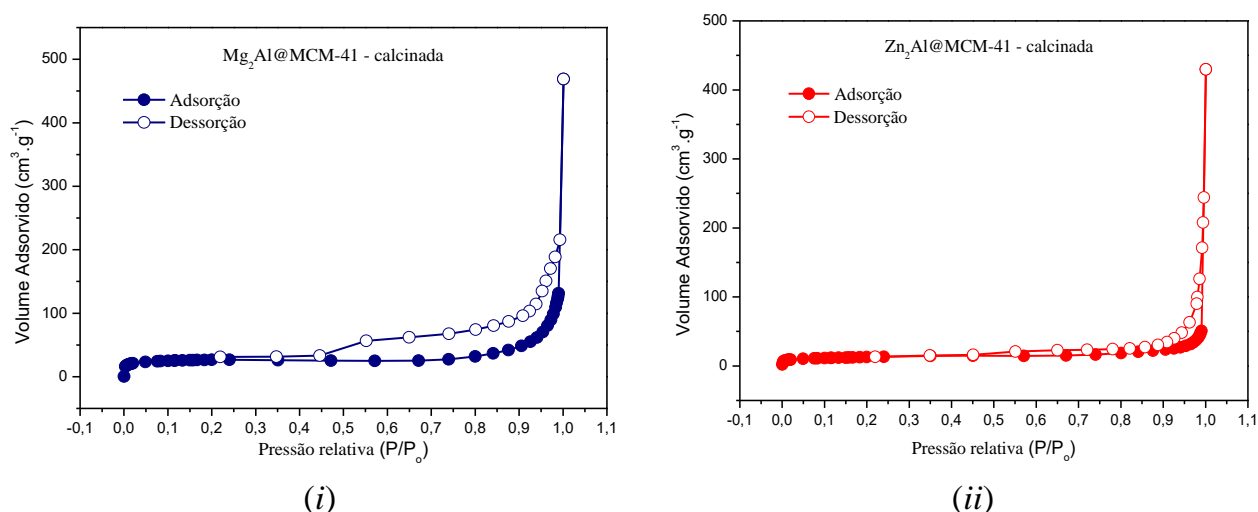


Figura 17: Isotermas de fisissorção de N_2 obtidas após calcinação das heteroestruturas (i) $Mg_2Al@MCM-41$ e (ii) $Zn_2Al@MCM-41$.

As isotermas das amostras calcinadas que passaram por reidratação durante 72 horas foram dispostas na Figura 18. O perfil das curvas permaneceu o mesmo, e apesar da aparente facilidade de difusão nos poros de $Zn_2Al@MCM-41$ com relação a $Mg_2Al@MCM-41$, o HDL Zn_2Al-CO_3 ainda demonstrou dificuldade em sua reconstrução. Seus valores de área, volume e diâmetro também foram apresentados na Tabela 2. No caso de $Mg_2Al@MCM-41$, houve aumento das áreas superficiais e volumes de poros com relação às suas correspondentes que passaram por extração, o que se deve à reposição de hidroxilas nas paredes da sílica no caso da amostra reidratada. Já em $Zn_2Al@MCM-41$, a heteroestrutura apresentou maiores valores na amostra que passou por extração, devido à ausência de reconstrução da estrutura lamelar na heteroestrutura calcinada, embora o recobrimento da amostra reidratada também tenha aumentado consideravelmente estes valores.

Preparação de Heteroestruturas Formadas por Hidróxidos Duplos Lamelares Recobertos com Sílica Mesoporosa

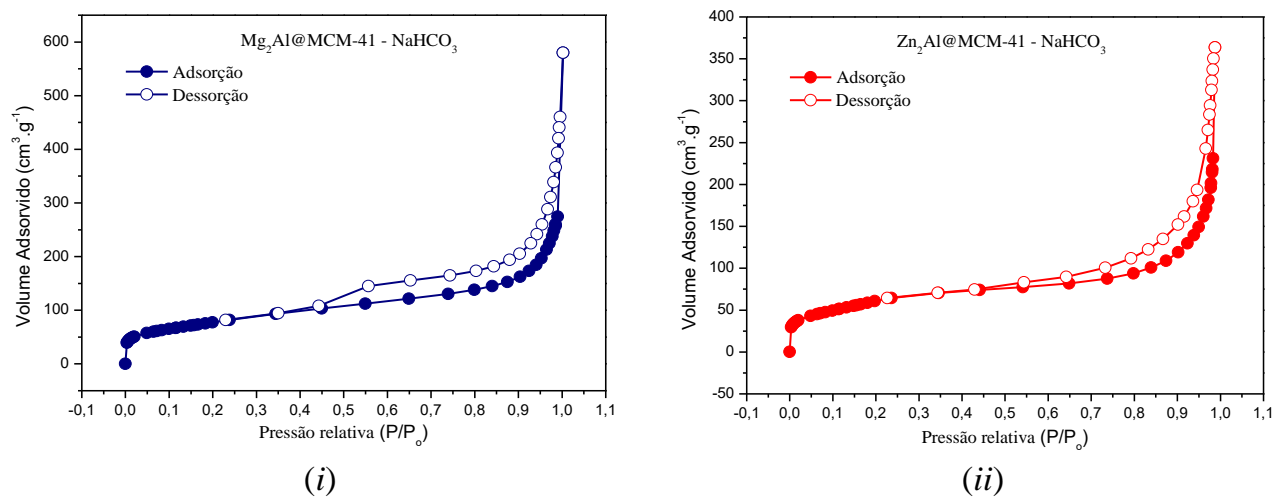


Figura 18: Isothermas de fisissorção de N_2 das heteroestruturas (i) $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$ após reidratação por 72 horas.

A imagens de MEV utilizando elétrons secundários (SEI) das heteroestruturas com o recobrimento proposto foram dispostas na Figura 19 para comparativo de seus hábitos (ou formas) após o recobrimento e suas subsequentes remoções de moldes. As imagens mostram que os HDL recobertos tiveram sua forma modificada para estruturas com formas menos definidas, na qual houve um recobrimento mais uniforme para cada partícula de HDL, e não todo o “*sand-rose*”. Nas amostras $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$ (Figura 19 *i.* a, b, c), pôde-se observar heteroestruturas se apresentando como grandes estruturas junto a porções de sílica e HDL. Para $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$ (Figura 19 *ii.* a', b', c') nota-se agregados de partículas mais arredondadas e alongadas pouco dispersas entre si.

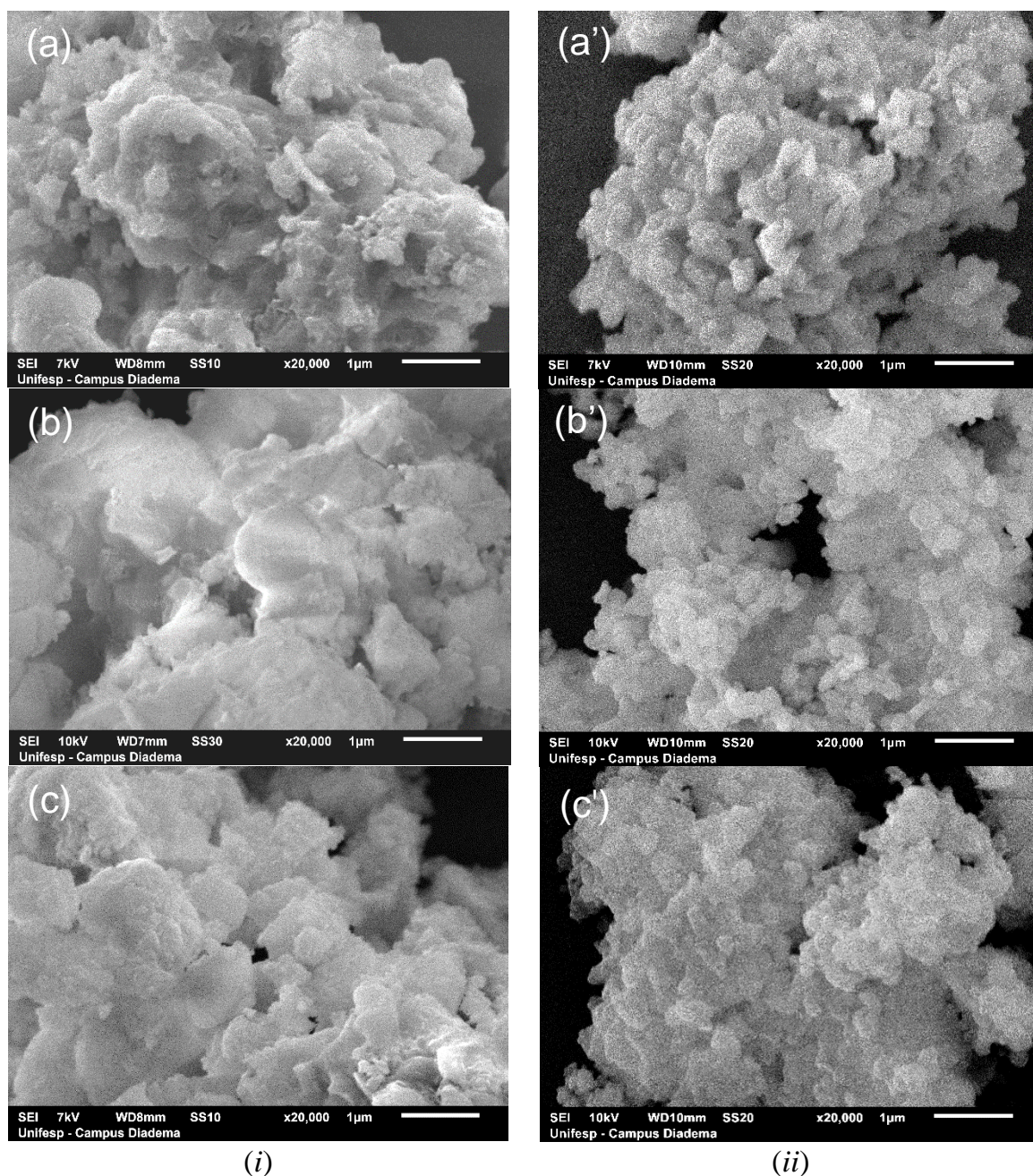


Figura 19: Imagens de MEV, das amostras (i). $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$ e (ii). $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$: (a,a') mesofases após recobrimento; (b,b') calcinadas; (c,c') pós extração.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras HDL@MCM-41 que passaram pelo método de extração foram dispostas na Figura 20 e Figura 21, e mostram que as partículas de hidróxidos duplos lamelares foram predominantemente recobertas pelas camadas de sílica mesoporosa, sendo diferenciadas respectivamente por partículas mais escuras com formas de placas com dimensões mais definidas e partículas claras e maiores, de formas mais arredondadas e irregulares, que envolvem as anteriores.

Nas imagens referentes a $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$ na Figura 20 foi possível verificar que a extração dos moldes de CTA^+ nos poros da sílica após os ensaios em solução de NH_4Cl foi um método efetivo, dada a diferença de contraste observada entre a parede e os poros da heteroestrutura, na qual os canais dos poros da sílica ficam mais visíveis após remoção dos moldes. Também se pode visualizar poros livres e uniformes nas imagens ampliadas de $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$, onde se tem uma visão perpendicular dos mesmos. Outra constatação importante foi o aspecto de placas paralelas no HDL de Mg destacado na última imagem: a região destacada apresenta uma partícula de HDL vista lateralmente, o que permitiu a verificação do seu valor de distância interplanar d_{003} como sendo igual a $7,6 \text{ \AA}$, corroborando o valor obtido pelos cálculos de d_{hkl} para a matriz $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ a partir da difratometria de raios X, conforme verificado no Apêndice 1. Tal resultado comprova que as partículas de HDL foram recobertas pela SM com sucesso, se encontrando atrás das estruturas porosas nas imagens.

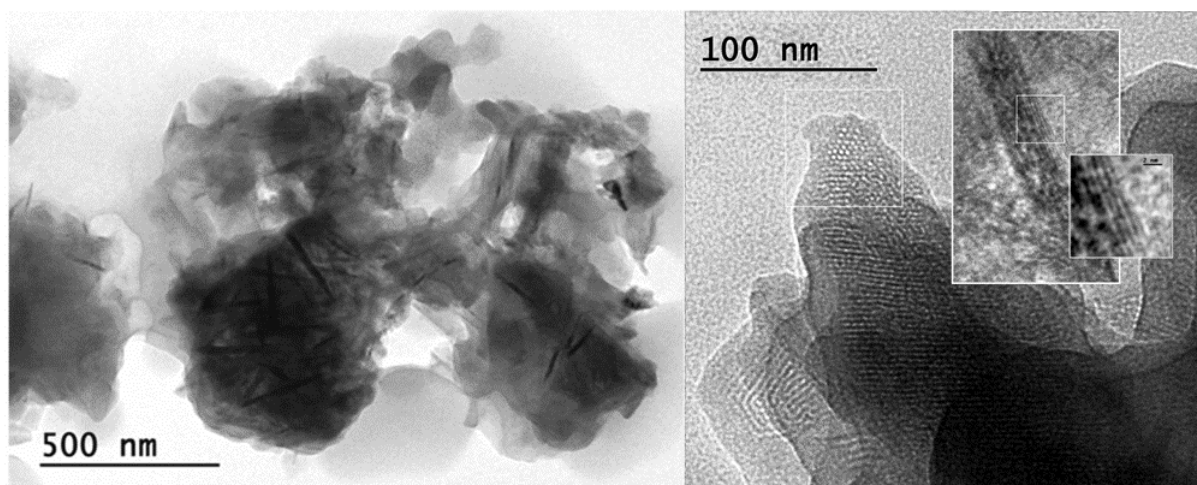


Figura 20: Imagens de MET registradas das amostras $\text{Mg}_2\text{Al@MCM-41}$ após extração com destaques para as áreas que mostram a organização dos poros da sílica mesoporosa e do empilhamento lamelar do HDL.

Já as imagens referentes a $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$ (Figura 21) também mostraram a estrutura porosa ordenada da MCM-41, a qual contrasta com relação a placas escuras e sem porosidade, atribuídas aos grandes cristais de $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$. Além disso, a análise por EDS das regiões destacadas na última imagem permitiu verificar que a composição da estrutura apresentou tanto Si do recobrimento de sílica quanto Zn do HDL, confirmando a coexistência das duas espécies na heteroestrutura.

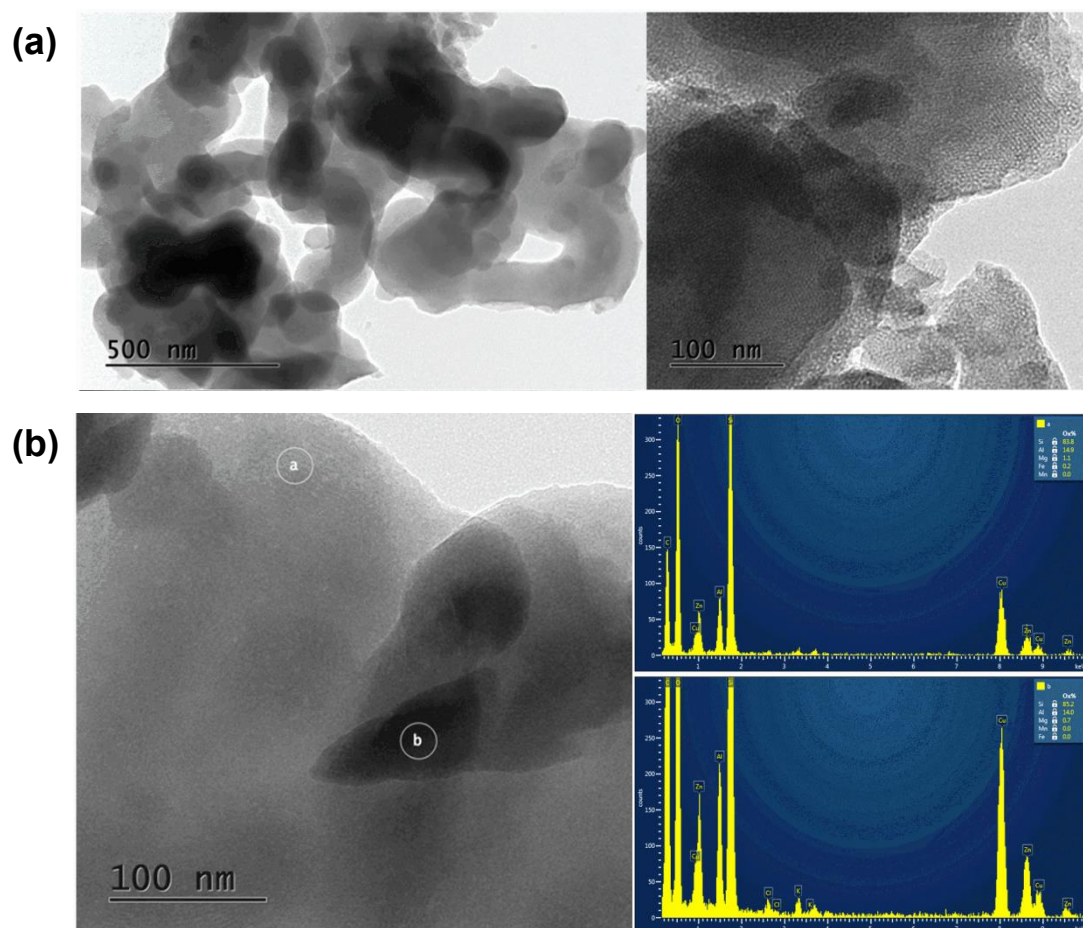


Figura 21: Imagens de MET registradas do $\text{Zn}_2\text{Al@MCM-41}$ (a) após extração e (b) contendo molde. As regiões destacadas como 'a' e 'b' se referem as regiões onde os espectros EDS mostrados na figura foram registrados.

As imagens coletadas confirmaram que o recobrimento com MCM-41 proposto garantiu às heteroestruturas um maior ordenamento dos poros de sílica, com poros vazios e paralelos, ao contrário dos poros de menor periodicidade apresentados por Zhao.⁴⁹ Conforme apresentado nas imagens de MET por Harrison et al.,⁵² as partículas que passaram pelo processo de extração mantiveram a estrutura dos HDL intacta em comparação às calcinadas, podendo sua espessura ser controlada pela dispersibilidade dos HDL e concentração de TEOS depositado nos mesmos.

6. CONCLUSÕES

A síntese das heteroestruturas contendo HDL de Mg e Zn pelo método proposto foi bem-sucedida, e o recobrimento MCM-41 demonstrou manter a estrutura lamelar intacta de acordo com os processos pelo qual a matriz passou, produzindo uma camada de sílica mais ordenada e de melhor uniformidade de poros em comparação com a literatura, podendo ser realizados ensaios com substâncias de interesse na entrada e saída através de seus poros.

Enquanto a reconstrução dos HDL dentro das heteroestruturas é dificultada, esta propriedade também pode ser verificada de forma reversa, de modo que a saída de alguma substância dos HDL seja liberada de forma mais lenta, contribuindo para possíveis aplicações da estrutura “*core-shell*”. Novas tentativas de reconstrução variando parâmetros dos ensaios de reidratação podem ser feitas afim de garantir a retomada parcial ou completa das estruturas originais.

A extração com solução de NH_4Cl mostrou ser um método eficiente para retirada dos moldes na sílica, sendo promissor para a utilização da grande área superficial da sílica e de seus poros na difusão de espécies, especialmente para as heteroestruturas contendo HDL de Zn, que demonstrou ter resultados de eliminação de molde melhores para o processo de extração para não comprometer a estrutura lamelar interna.

O trabalho abre a possibilidade de preparar materiais mais eficientes do que os HDL e as SM separadamente.

7. PERSPECTIVAS PARA ESTUDOS FUTUROS

De acordo com os resultados da reconstrução dos HDL dentro das heteroestruturas que passaram pelo processo de calcinação, são necessários mais ensaios, acompanhando a cinética ao longo do processo e talvez a necessidade de variar as condições da reidratação, visto que o recobrimento de sílica contribuiu para o retardamento da difusão de espécies para o interior da estrutura “*core-shell*”.

Tendo o efeito memória dos HDL sido efetivo, em próximos estudos deve-se avaliar a possibilidade de intercalação de espécies de interesse na região interlamelar a partir de reconstrução em meio contendo estas espécies.

Uma vez tendo espécies aniônicas de interesse na estrutura interna dos HDL, pode-se explorar reações de troca-iônica da mesma, verificando sua possibilidade de isto ocorrer com HDL envolto por SM em heteroestruturas.

Para aplicações como as dos HDL e SM, pode-se ainda verificar a possibilidade de controlar a liberação de espécies intercaladas em função da dissolução do HDL na heteroestrutura.

Os parâmetros sintéticos na formação das heteroestruturas podem ser modificados afim de garantir que camadas de sílica recobrindo HDL específicos favoreçam aplicações em liberação controlada de substâncias de acordo com características como espessura da casca, tamanhos e organização de poros.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Forano, C., Hibino, T., Leroux, F. & Taviot-Guého, C. Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides. *Dev. Clay Sci.* **1**, 1021–1095 (2006).
2. Crepaldi, E. L. & Valim, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Quim. Nova* **21**, 300–311 (1998).
3. Constantino, V. R. L. & Pinnavaia, T. J. Basic Properties of $Mg_{2+1-x}Al_{3+x}$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. *Inorg. Chem.* **34**, 883–892 (1995).
4. Cavani, F., Trifirò, F. & Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today* **11**, 173–301 (1991).
5. Evans, D. G. & Slade, R. C. T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. *Struct. Bond.* **119**, 1–87 (2006).
6. Wang, Q. & Hare, D. O. Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. *Chem. Rev.* **112**, 4124–4155 (2012).
7. Cunha, V. R. R., Ferreira, A. M. da C., Constantino, V. R. L., Tronto, J. & Valim, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Quim. Nova* **33**, 159–171 (2010).
8. Rives, V. & Ulibarri, M. A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coord. Chem. Rev.* **181**, 61–120 (1999).
9. Kuang, Y. *et al.* Morphologies, Preparations and Applications of Layered Double Hydroxide Micro-/Nanostructures. *Materials (Basel)*. **3**, 5220–5235 (2010).
10. de Roy, A., Forano, C. & Besse, J. P. in *Layered Double Hydroxides: Present and Future* 1–38 (Nova Science Publishers, Inc., 2001). doi:10.1017/CBO9781107415324.004
11. Miyata, S. Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays Clay Miner.* **31**, 305–311 (1983).
12. Saha, S., Ray, S., Acharya, R., Chatterjee, T. K. & Chakraborty, J. Magnesium, zinc and calcium aluminium layered double hydroxide-drug nanohybrids: A comprehensive study. *Appl. Clay Sci.* **135**, 493–509 (2017).
13. Radha, A. V., Kamath, P. V. & Shivakumara, C. Conservation of order, disorder, and ‘crystallinity’ during anion-exchange reactions among Layered Double Hydroxides (LDHs) of Zn with Al. *J. Phys. Chem. B* **111**, 3411–3418 (2007).
14. Prabir, K., Scott, M. & Kathleen, A. *Handbook of Layered Materials*. (2004).
15. Mascolo, G. & Mascolo, M. C. On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the ‘memory effect’. *Microporous Mesoporous Mater.* **214**, 246–248 (2015).
16. Yan, K., Wu, G. & Jin, W. Recent Advances in the Synthesis of Layered, Double-Hydroxide-Based Materials and Their Applications in Hydrogen and Oxygen Evolution. *Energy Technol.* **4**, 354–368 (2016).
17. Wang, Q. *et al.* Synthesis of nano-sized spherical Mg_3Al-CO_3 layered double hydroxide as a high-temperature CO_2 adsorbent. *RSC Adv.* **3**, 3414 (2013).
18. Leroux, F. & Besse, J. Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites. *Chem. Mater.* **13**, 3507–3515 (2001).
19. Thomas, G. S. & Kamath, P. V. The layered double hydroxide (LDH) of Zn with Ga: Synthesis and reversible thermal behaviour. *Solid State Sci.* **8**, 1181–1186 (2006).
20. Guo, Y., Zhu, Z., Qiu, Y. & Zhao, J. Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. *Chem. Eng. J.* **219**, 69–77 (2013).
21. Pavel, O. D. *et al.* Exploring an alternative route for meixnerite synthesis: The impact of the gaseous environment on the reconstruction of the lamellar structure and the catalytic

- performances. *Appl. Clay Sci.* **104**, 59–65 (2015).
22. Chibwe, K. & Jones, W. Synthesis of Polyoxometalate-Pillared Layered Double Hydroxides via Calcined Precursors. *Chem. Mater.* **1**, 489–490 (1989).
 23. Cunha, V. R. R., de Souza, R. B., da Fonseca Martins, A. M. C. R. P., Koh, I. H. J. & Constantino, V. R. L. Accessing the biocompatibility of layered double hydroxide by intramuscular implantation: histological and microcirculation evaluation. *Sci. Rep.* **6**, 30547 (2016).
 24. Beck, J. S. *et al.* A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834–10843 (1992).
 25. Kresge, C. T., Vartuli, J. C., Roth, W. J. & Leonowicz, M. E. in *Studies in Surface Science and Catalysis* **148**, 53–72 (2004).
 26. Kresge, C. T. & Roth, W. J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3663 (2013).
 27. Hartmann, M. Ordered mesoporous materials for bioadsorption and biocatalysis. *Chem. Mater.* **17**, 4577–4593 (2005).
 28. Davis, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* **417**, 813–821 (2002).
 29. Marler, B., Oberhagemann, U., Vortmann, S. & Gies, H. Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of loaded MCM-41. *Microporous Mater.* **6**, 375–383 (1996).
 30. Fonseca, L. C., Faez, R., Camilo, F. F. & Bizeto, M. A. Evaluation of the doping process of polyaniline produced inside the mesopores of a sulfonic acid grafted MCM-41. *Microporous Mesoporous Mater.* **159**, 24–29 (2012).
 31. Meynen, V., Cool, P. & Vansant, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **125**, 170–223 (2009).
 32. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli & J. S. Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710–712 (1992).
 33. Möller, K., Kobler, J. & Bein, T. Colloidal suspensions of nanometer-sized mesoporous silica. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 605–612 (2007).
 34. Soler-Illia, G. J. D. A. A., Sanchez, C., Lebeau, B. & Patarin, J. Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem. Rev.* **102**, 4093–4138 (2002).
 35. Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J. & Fröba, M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 3216–3251 (2006).
 36. Stein, A., Melde, B. J. & Schroden, R. C. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanoscopic reactors coming of age. *Adv. Mater.* **12**, 1403–1419 (2000).
 37. Chew, T. L., Ahmad, A. L. & Bhatia, S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂). *Adv. Colloid Interface Sci.* **153**, 43–57 (2010).
 38. Yokoi, T., Kubota, Y. & Tatsumi, T. Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent. *Appl. Catal. A Gen.* **421–422**, 14–37 (2012).
 39. Vallet-Regi, M., Rámila, A., Del Real, R. P. & Pérez-Pariente, J. A new property of MCM-41: Drug delivery system. *Chem. Mater.* **13**, 308–311 (2001).
 40. Shi, Y., Miller, M. L. & Di Pasqua, A. J. Biocompatibility of Mesoporous Silica Nanoparticles? *Comments Inorg. Chem.* **36**, 61–80 (2016).
 41. Walcarius, A. & Kuhn, A. Ordered porous thin films in electrochemical analysis. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **27**, 593–603 (2008).
 42. Lu, Y. *et al.* Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating. *Nature* **389**, 364–368 (1997).
 43. Möller, K. & Bein, T. Talented mesoporous silica nanoparticles. *Chem. Mater.* **29**, 371–

- 388 (2017).
44. Kim, M. H. *et al.* Facile synthesis of monodispersed mesoporous silica nanoparticles with ultralarge pores and their application in gene delivery. *ACS Nano* **5**, 3568–3576 (2011).
 45. Devadasu, V. R., Bhardwaj, V. & Kumar, M. N. V. R. Can Controversial Nanotechnology Promise Drug Delivery? *Chem. Rev.* **113**, 1686–1735 (2013).
 46. Berger, J., Reist, M., Mayer, J. M., Felt, O. & Gurny, R. Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **57**, 35–52 (2004).
 47. Moller, K. & Bein, T. Inclusion Chemistry in Periodic Mesoporous Hosts. *Chemistry of Materials* **10**, 2950–2963 (1998).
 48. Liu, J. *et al.* Synthesis of nanorattles with layered double hydroxide core and mesoporous silica shell as delivery vehicles. *J. Mater. Chem.* **21**, 10641–10644 (2011).
 49. Bao, H. *et al.* Synthesis of well-dispersed layered double hydroxide core@ordered mesoporous silica shell nanostructure (LDH@mSiO₂) and its application in drug delivery. *Nanoscale* **3**, 4069–4073 (2011).
 50. Zheng, Q. *et al.* A pH-responsive controlled release system using layered double hydroxide (LDH)-capped mesoporous silica nanoparticles. *J. Mater. Chem. B* **1**, 1644–1648 (2013).
 51. Jiang, W., Wu, J., Tian, R. & Jiang, W. Synthesis and characterization of magnetic mesoporous core-shell nanocomposites for targeted drug delivery applications. *J. Porous Mater.* **24**, 257–265 (2017).
 52. Harrison, R., Li, L., Gu, Z. & Xu, Z. P. Controlling mesoporous silica-coating of layered double hydroxide nanoparticles for drug control release. *Microporous Mesoporous Mater.* **238**, 97–104 (2017).
 53. Jenisha Barnabas, M., Parambadath, S. & Ha, C. S. Amino modified core-shell mesoporous silica based layered double hydroxide (MS-LDH) for drug delivery. *J. Ind. Eng. Chem.* **53**, 392–403 (2017).
 54. Zhu, R. *et al.* Efficient VEGF targeting delivery of DOX using Bevacizumab conjugated SiO₂@LDH for anti-neuroblastoma therapy. *Acta Biomater.* **63**, 163–180 (2017).
 55. Kwok, W. L. J., Crivoi, D.-G., Chen, C., Buffet, J.-C. & O'Hare, D. Silica@layered double hydroxide core-shell hybrid materials. *Dalt. Trans.* **47**, 143–149 (2018).
 56. Suo, H., Duan, H., Chen, C., Buffet, J. C. & O'Hare, D. Bifunctional acid-base mesoporous silica@aqueous miscible organic-layered double hydroxides. *RSC Adv.* **9**, 3749–3754 (2019).
 57. Miyata, S. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties-i: The systems Mg²⁺-Al³⁺-NO₃⁻, Mg²⁺-Al³⁺-Cl⁻, Mg²⁺-Al³⁺-ClO₄⁻, Ni²⁺-Al³⁺-Cl⁻ and Zn²⁺-Al³⁺-Cl⁻. *Clays Clay Miner.* **23**, 369–375 (1975).
 58. Sun, X., Neuperger, E. & Dey, S. K. Insights into the synthesis of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles: Part 1. Optimization and controlled synthesis of chloride-intercalated LDH. *J. Colloid Interface Sci.* **459**, 264–272 (2015).
 59. Sun, X. & Dey, S. K. Insights into the synthesis of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles: Part 2. Formation mechanisms of LDH. *J. Colloid Interface Sci.* **458**, 160–168 (2015).
 60. Troutier-Thuilliez, A. L., Taviot-Guého, C., Cellier, J., Hintze-Bruening, H. & Leroux, F. Layered particle-based polymer composites for coatings: Part I. Evaluation of layered double hydroxides. *Prog. Org. Coatings* **64**, 182–192 (2009).
 61. Ravikovitch, P. I., Wei, D., Chueh, W. T., Haller, G. L. & Neimark, A. V. Evaluation of Pore Structure Parameters of MCM-41 Catalyst Supports and Catalysts by Means of Nitrogen and Argon Adsorption. *J. Phys. Chem. B* **101**, 3671–3679 (1997).

62. García-Martínez, O., Rojas, R. M., Vila, E. & de Vidales, J. L. M. Microstructural characterization of nanocrystals of ZnO and CuO obtained from basic salts. *Solid State Ionics* **63–65**, 442–449 (1993).
63. Popovic, J., Tkalčec, E., Gržeta, B., Klrajica, S. & Rakvin, B. Inverse spinel structure of co-doped gahnite. *Am. Mineral.* **94**, 771–776 (2009).
64. Karen, P., Kjekshus, A., Huang, Q. & Karen, V. L. The crystal structure of magnesium dicarbide. *J. Alloys Compd.* **282**, 72–75 (1999).
65. Hazen, R. M. High-Pressure crystal chemistry of spinel Comparisons with silicate spinels. 215–220 (1986). doi:10.1007/BF00308271
66. Wang, Q. *et al.* The effect of trivalent cations on the performance of Mg-M-CO₃layered double hydroxides for high-temperature CO₂capture. *ChemSusChem* **3**, 965–973 (2010).
67. Thomas, G. S., Radha, A. V., Kamath, P. V. & Kannan, S. Thermally induced polytype transformations among the Layered Double Hydroxides (LDHs) of Mg Zn with Al. *J. Phys. Chem. B* **110**, 12365–12371 (2006).
68. Kooli, E., Depi~ge, C., Ennaqadi, A., De Roy, A. & Besse, J. E. Rehydration of Zn-Al Layered Double Hydroxides. *Clays Clay Miner.* **45**, 92–98 (1997).
69. Kuljiraseth, J., Wangriya, A., Malones, J. M. C., Klysubun, W. & Jitkarnka, S. Synthesis and characterization of AMO LDH-derived mixed oxides with various Mg/Al ratios as acid–basic catalysts for esterification of benzoic acid with 2-ethylhexanol. *Appl. Catal. B Environ.* **243**, 415–427 (2019).
70. Zhao, X., Zhang, F., Xu, S., Evans, D. G. & Duan, X. From layered double hydroxides to ZnO-based mixed metal oxides by thermal decomposition: Transformation mechanism and UV-blocking properties of the product. *Chem. Mater.* **22**, 3933–3942 (2010).
71. Miyata, S. Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition. *Clays Clay Miner.* **28**, 50–56 (1980).
72. Santos, R. M. M., Tronto, J., Briois, V. & Santilli, C. V. Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO₃layered double hydroxide for anionic dye adsorption: Insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect. *J. Mater. Chem. A* **5**, 9998–10009 (2017).
73. Velu, S., Ramkumar, V., Narayanan, A. & Swamy, C. S. Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc-aluminium hydrotalcite-like compounds. *J. Mater. Sci.* **32**, 957–964 (1997).
74. Klopogge, J. T., Hickey, L. & Frost, R. L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *J. Raman Spectrosc.* **35**, 967–974 (2004).
75. Klopogge, J. T. *The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals and Layered Double Hydroxides*. (The Clay Minerals Society, 2005).
76. Prado, A. G. S., Faria, E. A. & Padilha, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. *Quim. Nova* **28**, 544–547 (2005).
77. Sasai, R. *et al.* Why Do Carbonate Anions Have Extremely High Stability in the Interlayer Space of Layered Double Hydroxides? Case Study of Layered Double Hydroxide Consisting of Mg and Al (Mg/Al = 2). *Inorg. Chem.* **58**, 10928–10935 (2019).
78. Silverstein RM, Webster FX, K. D. *Silverstein - Spectrometric Identification of Organic Compounds 7th ed.pdf*. (1963).
79. Kruk, M. & Jaroniec, M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chem. Mater.* **13**, 3169–3183 (2001).
80. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
81. Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl.*

- Chem.* **57**, 603–619 (1985).
82. Zhao, Y., Li, F., Zhang, R., Evans, D. G. & Duan, X. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. *Chem. Mater.* **14**, 4286–4291 (2002).
 83. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).
 84. Bellotto, M. *et al.* A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. *J. Phys. Chem.* **100**, 8527–8534 (1996).
 85. Lombardo, G. M., Pappalardo, G. C., Punzo, F., Costantino, F. & Costantino, U. A novel integrated X-ray Powder Diffraction (XRPD) and Molecular Dynamics (MD) approach for modelling mixed-metal (Zn, Al)-Layered Double Hydroxides (LDHs). *Eur. J. Inorg. Chem.* 5026–5034 (2005). doi:10.1002/ejic.200500666
 86. Millange, F., Walton, R. I. & O'Hare, D. Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg-Al-carboxylate hydrotalcite-like compounds. *J. Mater. Chem.* **10**, 1713–1720 (2000).
 87. Yun, S. K. & Pinnavaia, T. J. Water Content and Particle Texture of Synthetic Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides. *Chem. Mater.* **7**, 348–354 (1995).
 88. Rey, F., Fornés, V. & Rojo, J. M. Thermal decomposition of hydrotalcites. An infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**, 2233–2238 (1992).
 89. Hibino, T., Yamashita, Y., Kosuge, K. & Tsunashima, A. Decarbonation Behavior of Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite-like Compounds During Heat Treatment. *Clays Clay Miner.* **43**, 427–432 (1995).
 90. Tsuji, M., Mao, G., Yoshida, T. & Tamaura, Y. Hydrotalcites with an extended Al³⁺ - substitution: synthesis, simultaneous TG-DTA-MS study, and their CO₂ adsorption behaviors. *J. Mater. Res.* **8**, 1137–1142 (1993).
 91. Frost, R. L., Scholz, R., López, A. & Theiss, F. L. Vibrational spectroscopic study of the natural layered double hydroxide manasseite now defined as hydrotalcite-2H - Mg₆Al₂(OH)₁₆[CO₃] \times 4H₂O. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **118**, 187–191 (2014).
 92. Klopogge, J. T. & Frost, R. L. Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites. *J. Solid State Chem.* **146**, 506–515 (1999).
 93. Slowing, I. I., Vivero-Escoto, J. L., Trewyn, B. G. & Lin, V. S. Y. Mesoporous silica nanoparticles: Structural design and applications. *J. Mater. Chem.* **20**, 7924–7937 (2010).

9. APÊNDICES

9.1. Apêndice 1: Síntese e caracterização dos HDL $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Conforme a razão de 2:1 proposta entre os cátions $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ para o preparo dos HDL, a massa teórica calculada para o HDL $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi de 2,076 g e 2,898 g para $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, valores baseados em um volume fixo de 300 mL da solução dos metais, que determinou a proporção dos demais reagentes na síntese (posteriormente, optou-se por reduzir esse volume a 150 mL, dobrando a concentração das soluções). O cálculo de cada fórmula não levou em consideração a massa de H_2O presente nos HDL, o que levou a obtenção de massas diferentes das previstas.

O sistema de coprecipitação usado na síntese consiste na adição por gotejamento de uma solução dos sais dos cátions di e trivalentes, simultânea à adição controlada por titulador de uma solução alcalina em um meio com agitação vigorosa e constante, com temperatura estabelecida.^{16,57} Para garantir maior cristalinidade das partículas, seu tamanho, distribuição, estabilidade e pureza, leva-se o sistema final ao aquecimento com temperatura controlada, pelo método de “envelhecimento” (“aging”).^{9,82} Foi utilizado um titulador automático Quimis para adição controlada da base e o sistema de agitação adotado foi o de agitação mecânica, utilizando um rotor com hélice acoplada com rotação em 900 rpm. A taxa de adição e de agitação são parâmetros que influenciam na homogeneização do tamanho das partículas formadas e o seu grau de cristalinidade, podendo otimizá-los.^{58,59} Os sistemas utilizados podem ser vistos na Figura 22.

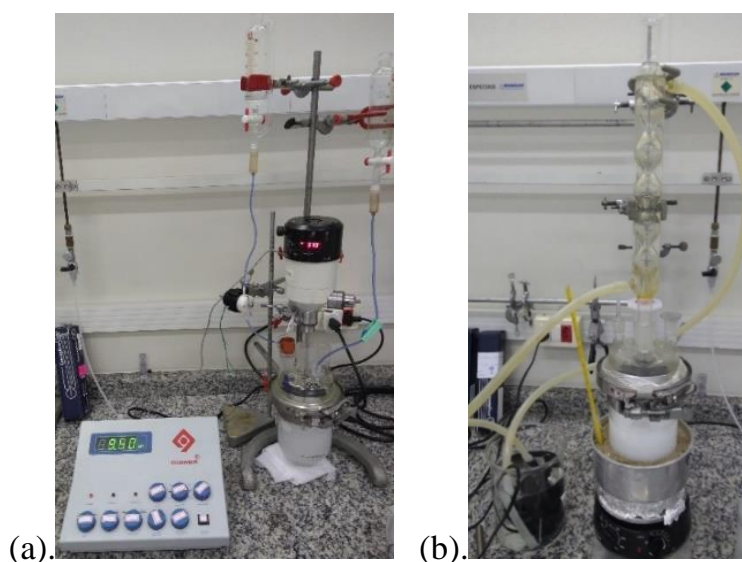


Figura 22: (a) Aparelhagem utilizada no preparo dos HDL via método da coprecipitação a pH constante. (b) Sistema de refluxo para o processo de envelhecimento das amostras.

Em um balão contendo 200 mL de H₂O deionizada, valor de pH estabilizado em 9,5 no titulador, o sistema de coprecipitação para a síntese do HDL de [Mg₄Al₂(OH)₁₂]CO₃.xH₂O foi montado com 150 mL de uma solução 0,2 mol/L dos cátions (4,071 g de MgCl₂.6H₂O + 2,395 g de AlCl₃.6H₂O), 150 mL de uma solução 0,4 mol/L de Na₂CO₃ (6,350 g), mais um excesso de 70 mL de 0,4 mol/L NaOH (1,12 g), pois o carbonato não foi suficiente após o consumo da solução de metais. Foi mantida uma abertura no balão para que o CO₂ atmosférico favorecesse maior intercalação de íons CO₃²⁻ nas regiões interlamelares, e o pH foi mantido constante pela adição contínua das bases. Ao término da síntese, o sistema foi acoplado a um condensador para manter o solvente (semelhante a um sistema de refluxo) no processo de envelhecimento, com agitação magnética e temperatura em 55 °C por 16 horas. A suspensão foi centrifugada, e lavada 5 vezes com água até total remoção do cloreto, verificada por teste negativo utilizando solução de AgNO₃ em alíquotas do sobrenadante. Finalmente, as amostras foram redispersas em água deionizada e levadas ao congelamento para, em seguida, serem liofilizadas. Para a síntese do HDL [Zn₄Al₂(OH)₁₂]CO₃.xH₂O, com valor de pH constante 9,0, nos 200 mL de H₂O foram adicionados 150 mL de uma solução 0,2 mol/L dos cátions (2,758 g de ZnCl₂ + 2,390 g de AlCl₃.6H₂O), 150 mL de uma solução 0,4 mol/L de Na₂CO₃ (6,357 g), e um excesso de 40 mL de 0,4 mol/L NaOH (0,64 g). Os procedimentos de envelhecimento, lavagem e liofilização foram semelhantes aos da outra amostra. Todas as amostras foram maceradas com auxílio de almofariz e pistilo, pesadas e armazenadas em recipientes fechados. Posteriormente, após processo de calcinação à 550 °C por 6 horas, parte das amostras foi avaliada quanto à ocorrência de reconstrução de sua estrutura lamelar via efeito memória: foram adicionadas em frascos contendo 8 mL de água deionizada, solubilizando massa previamente calculada de NaHCO₃ com base no dobro da quantidade de ânions carbonato anteriormente presente em cada fórmula obtida dos HDL, sendo 0,066 g para o HDL Mg/Al e 0,044 g para Zn/Al; após homogeneização das soluções, estas foram deixadas abertas e sob agitação à temperatura ambiente durante 24 horas.

Os HDL preparados foram caracterizados por: DRX, TG, ICP-OES, FTIR, FT-Raman, isotermas de fisissorção de N₂ e MEV, e foram identificados ao longo do texto como Mg₂Al-CO₃ e Zn₂Al-CO₃.

Os difratogramas de raios X dos HDL Mg₂Al-CO₃ e Zn₂Al-CO₃ registrados foram apresentados juntos para comparação dos perfis e discussão de suas respectivas estruturas (Figura 23 *i* e *ii*, respectivamente). Estes apresentaram reflexões características de compostos do tipo hidrotalcita, no qual são encontrados picos intensos e simétricos resultantes das

reflexões basais em valores de 2θ abaixo de 30° , enquanto que em valores de 2θ mais altos são encontrados picos menos intensos referentes às reflexões não-basais.⁵⁷

Os compostos sintetizados são cristalinos, apresentando picos intensos e bem definidos, especialmente na amostra $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$. Além disso, as matrizes HDL-CO_3^{2-} apresentaram estruturas cristalinas similares, visto que possuem o mesmo ânion intercalado e os metais divalentes apresentam pouca diferença entre seus raios iônicos: $\text{Mg}^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$; $\text{Zn}^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$; $\text{Al}^{3+} = 0,54 \text{ \AA}$.⁸³

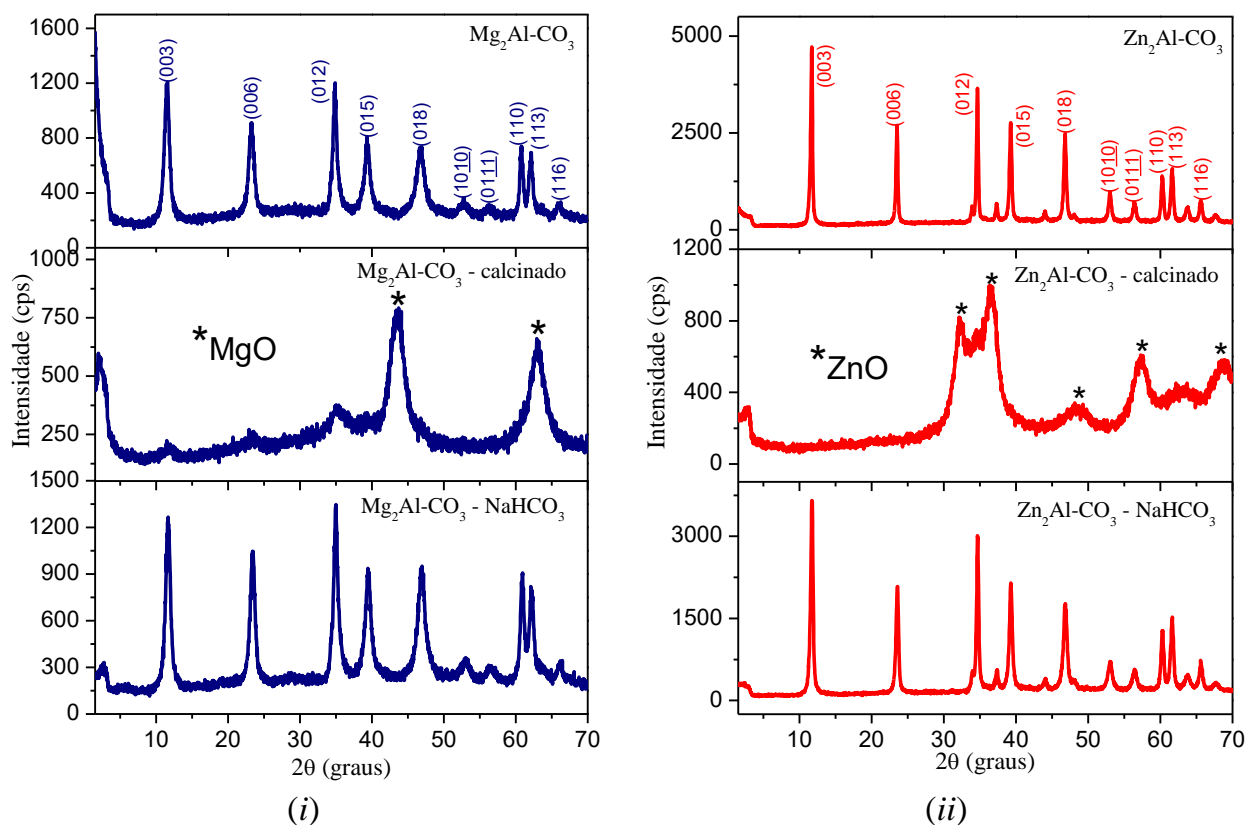


Figura 23: Difratogramas de raios X dos HDL (i) $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$ com evolução até a reconstrução via efeito memória: a) HDL não-calcinado; b) HDL calcinado 2x; c) HDL após passar por reconstrução. Picos abaixo de $2\theta = 5^\circ$ referentes ao artefato do equipamento.

Os planos atômicos (hkl) responsáveis pelos picos de difração foram atribuídos comparando os difratogramas registrados (Figura 23 a) com seus correspondentes já publicados na literatura.^{84,85} Os picos relacionados com o empilhamento das lamelas ao longo do eixo c dos HDL são os picos basais (00 l), (003) e (006), localizados mais especificamente em regiões de 2θ entre 10° e 25° . Acima de 25° , são observados picos relacionados à estrutura interna de cada lamela, destacando-se a reflexão (110) ($2\theta \sim 60^\circ$), que permite o cálculo direto do parâmetro cristalográfico a da lamela.

Os valores de distância interplanar d_{hkl} podem ser calculados a partir da equação de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$). Os valores de d_{hkl} calculados são apresentados na Tabela 3. Os valores

de d_{003} e d_{110} encontram-se dentro da faixa de distâncias esperadas entre os planos determinantes da estrutura dos HDL, proposta por Miyata et al.,⁷¹ Constantino et al.,³ e Leroux et al.,⁶⁰ verificados também pelos parâmetros de rede associados à estas distâncias.

Conforme discutido anteriormente, as argilas aniônicas sintéticas apresentam em sua maioria sistema cristalino romboédrico com célula unitária formada pelo empilhamento de três lamelas, no qual o parâmetro de rede c da cela unitária no caso do grupo espacial $R\bar{3}M$ corresponde a três vezes a distância do espaçamento basal ($c = 3d_{003}$), enquanto que o parâmetro a corresponde a distância entre dois centros metálicos de octaedros adjacentes nas lamelas ($a = 2d_{110}$). Com as distâncias interplanares, calculou-se os parâmetros de rede c e a (Tabela 3) e observou-se que estes correspondem ou estão muito próximos aos relatados na literatura para os mesmos materiais, com destaque para os trabalhos pioneiros de Miyata.^{60,71,84,85}

Tabela 3: Indexação dos picos de difração de raios X das amostras Mg_2Al-CO_3 e Zn_2Al-CO_3 e valores dos parâmetros de rede calculados.

hkl	Mg_2Al-CO_3		Zn_2Al-CO_3	
	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	d_{hkl} (Å)
(003)	11,58	7,64	11,7	7,56
(006)	23,28	3,82	23,52	3,78
(012)	34,83	2,58	34,65	2,59
(015)	39,3	2,29	39,27	2,29
(018)	46,92	1,94	46,83	1,94
(1010)	52,71	1,74	53,04	1,73
(0111)	56,34	1,63	56,34	1,63
(110)	60,84	1,52	60,33	1,53
(113)	62,1	1,49	61,65	1,50
(116)	66,24	1,41	65,61	1,42
Parâmetros de Rede	Mg_2Al-CO_3		Zn_2Al-CO_3	
c (Å)	22,92		22,68	
a (Å)	3,04		3,06	

O maior valor do parâmetro a no composto Zn_2Al-CO_3 com relação a Mg_2Al-CO_3 deve-se ao fato de o raio iônico de Zn^{2+} ser maior que Mg^{2+} , aumentando-se a distância entre os metais na lamela.⁷¹ Além disso, como será posteriormente discutido na análise ICP dos metais, houve uma maior incorporação de Zn^{2+} em relação ao Mg^{2+} na região intralamelar, fato que também está relacionado com o aumento do parâmetro a .

Com relação ao espaçamento basal, determinado pela reflexão (003), notou-se uma diferença no seu valor de uma matriz para a outra: $d_{003} = 7,64$ Å para Mg_2Al-CO_3 e

$d_{003} = 7,56 \text{ \AA}$ para $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$, podendo esta diferença ser atribuída ao teor de íons Al^{3+} nas lamelas, que estando em grande quantidade na célula unitária, acarreta em maior densidade de carga positiva da lamela e, conseqüentemente, aumenta a intensidade da interação Coulombica entre as lamelas carregadas positivamente e os ânions CO_3^{2-} , levando à diminuição do espaçamento, além do fato de que os maiores raios do Zn^{2+} diminuem a repulsão interlamelar devido à distância entre si.⁶⁰

Posteriormente, foi avaliada a ocorrência do efeito memória nos HDL sintetizados. Da literatura, sabe-se que esta já é uma propriedade conhecida principalmente entre os compostos do tipo hidrotalcita, inclusive utilizada para melhorar cristalinidade e incorporar ânions de interesse.^{15,66,72} Após calcinação a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 23 b), o HDL de Mg mostrou ainda apresentar picos da sua estrutura lamelar, porém bem menos intensos e com o surgimento dos picos referentes ao óxido MgO ,^{64,65} ao passo que o HDL de Zn sofreu colapso da estrutura lamelar por completo com a aparição dos picos de difração de ZnO .^{62,63} Nos difratogramas das estruturas reidratadas (Figura 23 c) concluiu-se que os HDL foram capazes de se reconstruir com a estrutura original após 24 horas na solução de bicarbonato, com as mesmas difrações da Tabela 3, e até um razoável aumento de cristalinidade observado pelo estreitamento de seus picos.^{15,19,66,68,72,86}

As análises termogravimétricas do HDL $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ sintetizado (Figura 24 i) indicam um comportamento térmico comparável ao relatado na literatura para HDL do tipo hidrotalcita.^{71,87} As curvas TG podem ser divididas em intervalos de temperaturas que representam diferentes eventos de perda de massa que ficam mais definidos quando a 1ª derivada da curva TG (DTG) é aplicada: o primeiro, da temperatura ambiente até $230 \text{ }^\circ\text{C}$; o segundo, de $230 \text{ }^\circ\text{C}$ até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e o terceiro entre $500\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$. $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ é termicamente estável até aproximadamente $240 \text{ }^\circ\text{C}$.⁸⁷

A primeira região descreve eventos correspondentes à perda de moléculas de água. Nas temperaturas iniciais, até cerca de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, a eliminação é correspondente a moléculas de água que se encontram nos poros formados entre os cristalitos, sendo dependente das condições ambientais a que o sólido foi submetido. Em seguida, pode ser observada a eliminação de moléculas de água adsorvidas na superfície do HDL e em suas regiões interlamelares, que ocorre em temperaturas maiores (pico DTG em $190 \text{ }^\circ\text{C}$) devido às ligações de hidrogênio que estas moléculas fazem com os íons CO_3^{2-} e com a superfície das lamelas.⁷⁷ A curva DSC mostra um evento endotérmico correspondente a este segundo evento até a eliminação completa de água adsorvida em $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Corroborando com a curva DSC, acoplou-se espectrômetro de massas calibrado para detecção de H_2O e CO_2 , que registrou a razão massa/carga para

$m/z=18$ e $m/z=44$ dos fragmentos liberados durante o evento, com sua intensidade sendo plotada nos gráficos abaixo das demais curvas. O teor de H_2O encontrado nos poros e adsorvida no Mg_2Al-CO_3 corresponde a 17%.

Na segunda região, após a eliminação de água, pode ser observada uma nova perda, referente à decomposição do HDL com a condensação de grupos hidroxila na forma de água e aos íons carbonato formando dióxido de carbono, descrita pelos processos de desidroxilação e descarbonatação, respectivamente. Conforme pode ser constatado pela intensidade dos fragmentos de água e gás carbônico em diferentes temperaturas junto às curvas DSC e DTG, inicialmente predomina a perda de massa por desidroxilação em $315\text{ }^{\circ}C$, e em $390\text{ }^{\circ}C$ ocorre em maior parte a saída de CO_2 por descarbonatação, nesta sequência.⁸⁸ Segundo Hibino e colaboradores,⁸⁹ em torno de $400\text{ }^{\circ}C$ é que ocorre a eliminação de CO_2 , pela decomposição do carbonato. O teor de Al^{3+} nas lamelas influencia a temperatura de descarbonatação do HDL em função da interação eletrostática estabelecida entre a lamela e as espécies interlamelares. Estes eventos compreendem a faixa de $230-500\text{ }^{\circ}C$.

Por fim, na terceira região, a partir de $500\text{ }^{\circ}C$ até o fim da análise ocorre o evento comumente atribuído ao colapso da estrutura lamelar acompanhado da formação irreversível do óxido MgO juntamente com óxidos mistos do tipo espinélio $MgAl_2O_4$, decorrentes da formação de uma solução sólida desses óxidos metálicos.⁷¹

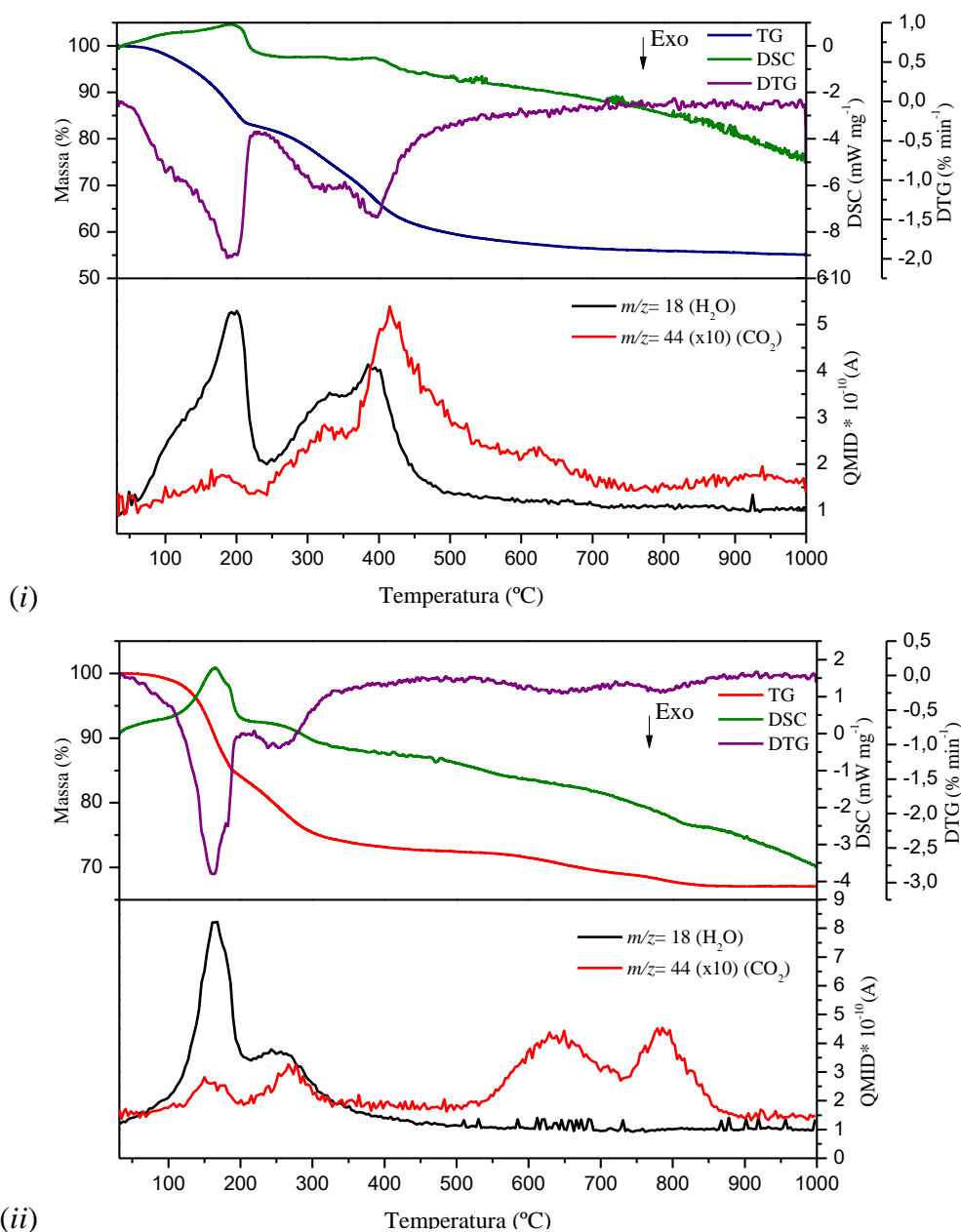


Figura 24: Curvas TG, DSC, DTG dos HDL *i*. Mg_2Al-CO_3 e *ii*. Zn_2Al-CO_3 e da liberação de H_2O ($m/z=18$) e CO_2 ($m/z=44$) monitorada por um espectrometro de massas acoplado.

Para compostos sintéticos do tipo hidrotalcita que apresentem cátions divalentes diferentes do Mg^{2+} , como no caso de Zn^{2+} , Tsuji e colaboradores⁹⁰ mostraram que a sequência de decomposição para estes sistemas é semelhante ao sistema Mg/Al, apresentando somente faixas de temperatura diferentes. Estas faixas podem ser observadas na Figura 24 *ii*, na qual um perfil de decomposição parecido com o anterior é notado.

Novamente, o perfil das curvas pode ser dividido em três regiões principais. Inicialmente, a faixa da temperatura ambiente até 200 $^{\circ}C$ refere-se à perda de massa por eliminação de água adsorvida e interlamelar e uma parcela de CO_2 , confirmada pela absorção de

energia da curva DSC junto ao espectro de massas, com pico em 162 °C na curva DTG. Este teor de H₂O encontrado corresponde a 17% de Zn₂Al-CO₃. A partir de 200 °C até 325 °C um segundo evento de decomposição ocorre com a condensação dos grupos hidroxila e saída de água, acompanhada de saída de CO₂, sendo que para HDL contendo metais de transição como o Zn, pode ocorrer coordenação do CO₂ com os metais, levando a uma maior dificuldade de liberação desta espécie. Com relação ao processo de desidroxilação, confirmou-se que os HDL de Zn/Al são termicamente menos estáveis.⁶⁷ De 500 °C até 1000 °C a saída de CO₂ da região interlamelar por descarbonatação continua,⁹⁰ mais intensa que as anteriores (picos na curva DTG e no espectro de massas em 635 °C e 780 °C) Nessas duas etapas finais, a desidroxilação e descarbonatação causam o colapso da lamela da brucita, levando à formação de ZnO e ZnAl₂O₄.^{68,73}

A análise de metais por ICP dos HDL preparados permitiu que a razão molar M^{II}/M^{III} dessas argilas aniônicas fosse determinada. Os dados da concentração dos metais por amostra obtidos pelo equipamento seguem na Tabela 4 a seguir:

Tabela 4: Resultados das determinações dos elementos nas amostras Mg₂Al-CO₃ e Zn₂Al-CO₃ por ICP-OES.

Amostra	Leitura Al (mg/L)	Al(%)	Leitura Mg (mg/L)	Mg(%)	Leitura Zn (mg/L)	Zn(%)
Branco	< 0,047	-	< 0,209	-	< 0,199	-
Mg – 1	23,181	11,59	44,59	22,30	-	-
Mg – 2	23,219	11,49	44,39	21,98	-	-
Mg – 3	22,96	11,60	41,58	21,00	-	-
Zn – 1	18,739	8,76	-	-	99,17	46,34
Zn – 2	19,529	9,21	-	-	101,55	47,90
Zn – 3	19,819	9,18	-	-	103,05	47,71

Por meio da análise de metais e do teor de água identificado pelas curvas termogravimétricas, pôde-se determinar a fórmula mínima para as matrizes sintetizadas. Em Mg₂Al-CO₃, a razão molar Mg²⁺/Al³⁺ obtida foi igual a 2,08 ± 0,07 e a massa de água na sua estrutura foi de 17% da composição do HDL. Para Zn₂Al-CO₃, a razão Zn²⁺/Al³⁺ foi igual a 2,16 ± 0,02 e o conteúdo de água igual a 17%. A estimativa do teor de CO₃²⁻ é indireta, visto que o teor de carbono não foi determinado. A partir desses resultados, as seguintes composições aproximadas puderam ser propostas: **[Mg_{2,1}Al(OH)_{6,2}](CO₃)_{0,5}·2,4H₂O** e **[Zn_{2,2}Al(OH)_{6,4}](CO₃)_{0,5}·3,5H₂O**.

Analisando os espectros FTIR (Figura 25 a), nota-se que entre as amostras de HDL estes são semelhantes e apresentam vibrações típicas de HDL-CO₃²⁻.⁵⁷ Uma banda larga encontrada na região entre 3500 e 3400 cm⁻¹ em ambas amostras é típica de HDL e atribuída ao estiramento v(OH) da ligação O-H de grupos hidroxila da lamela e ainda de moléculas de água de adsorção

ou interlamelares.⁵⁷ Uma outra banda entre 1620 e 1520 cm^{-1} é atribuída à deformação angular $\delta(\text{OH})$ da água. A presença de íons carbonato é constatada pela banda de estiramento antissimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$ em 1357 cm^{-1} .^{74,75} Já nas regiões abaixo de 1000 cm^{-1} , em 769, 678, e 557 cm^{-1} para o $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ e 761, 626, e 557 cm^{-1} para o $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$, são encontradas bandas de baixa intensidade relacionadas aos modos vibracionais de rede,⁷⁵ resultado das deformações $\delta(\text{O-M-O})$ entre as ligações Mg-OH, Zn-OH e Al-OH das estruturas lamelares.

Os espectros vibracionais FT-Raman (Figura 25 b), de maneira complementar, apresentaram bandas típicas para HDL.⁷⁵ Na região de altos números de onda, em 3200, e na faixa de 3100-2700 cm^{-1} ocorrem bandas de estiramento $\nu(\text{OH})$ de ligações O-H das hidroxilas ligadas a metais na composição das lamelas e de moléculas de água. Adiante, uma banda inativa no FTIR em 1062 e 1059 cm^{-1} mostra a presença do íon carbonato com estiramento simétrico $\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$.⁹¹ As bandas dos modos vibracionais de rede das lamelas se encontram em 560 cm^{-1} para $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ e 562 cm^{-1} para $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$, referentes ao estiramento $\nu(\text{Al-OH})$; estiramento $\nu(\text{M}^{\text{II}}\text{-OH})$ em 488 e 490 cm^{-1} ; e em 153 cm^{-1} ocorre a banda da deformação angular $\delta(\text{O-M}^{\text{II}}\text{-O})$ entre os oxigênios e os metais.⁹²

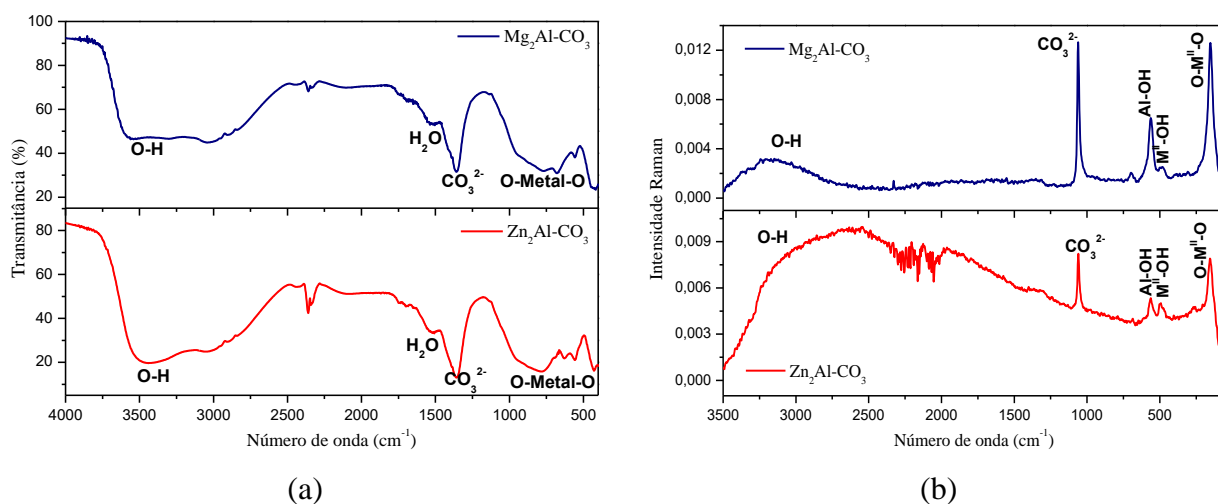


Figura 25: Espectros vibracionais no (a)infravermelho e (b)Raman dos HDL $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ e $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$.

As propriedades texturais específicas dos HDL foram medidas por meio das isotermas de fisissorção de nitrogênio (Figura 26), indicando curvas do tipo II,³¹ conforme a classificação IUPAC, típicas de materiais não porosos ou macroporosos.⁷⁹ Entretanto, ocorrem histereses do tipo H3 entre a adsorção e dessorção, evidenciando presença de agregados de partículas em forma de placas ou redes de macroporos não preenchidos.^{81,87} Pelo método BET, a área obtida para $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ foi de 104,1 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, valor superior ao comumente encontrado nesses sistemas (40-80 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).^{71,87} Já para o HDL $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$, a área obtida foi de 16,0 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, sendo observada uma diminuição da área superficial com o aumento do tamanho de partículas. Aplicando o

método BJH nas curvas de dessorção, o volume e o tamanho médio de poro foram respectivamente de $0,68 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $127,6 \text{ \AA}$ para a amostra de Mg/Al, e $0,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $510,7 \text{ \AA}$ para a amostra de Zn/Al.

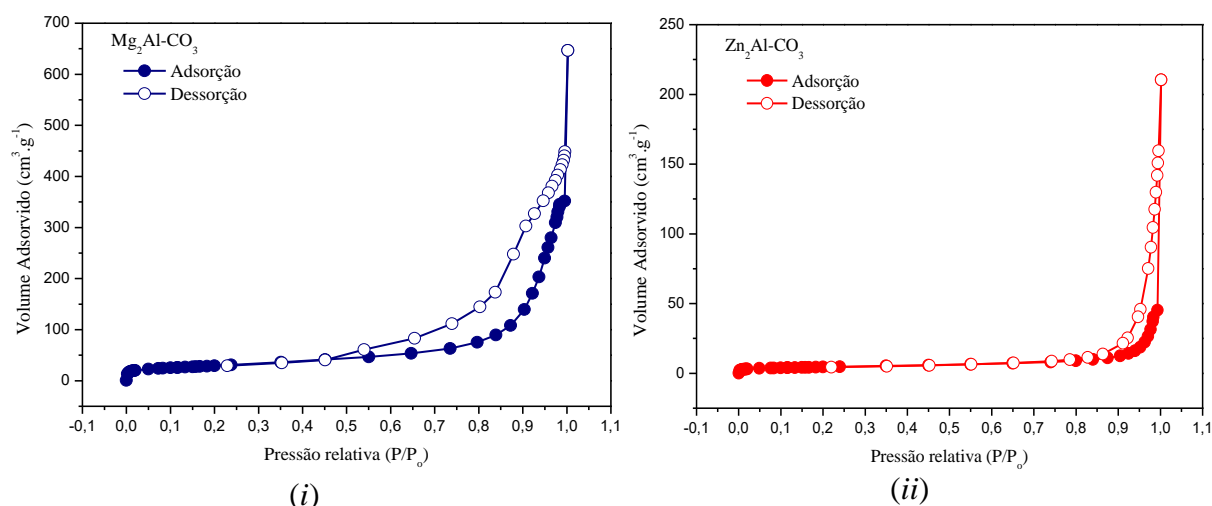


Figura 26: Isotermas de fisissorção de N_2 de *i.* $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ e *ii.* $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$.

A Figura 27 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando elétrons secundários (SEI) para as duas amostras de HDL com alumínio como cátion trivalente, mostrando a diferença entre o hábito das partículas desses compostos lamelares. Na amostra $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$, a imagem revela agregados micrométricos de partículas. Já no caso da amostra contendo Zn, a imagem mostra um grau de agregação menor entre as partículas e consequentemente maiores tamanhos de partícula, com boa homogeneidade, apresentando maior semelhança com a estrutura “*sand-rose*”, nas quais as pétalas (conjunto de lamelas empilhadas) se dispõem de forma bastante aleatória. Esses resultados condizem com a diferença entre os tamanhos de cristalitos reportados na literatura,⁶⁰ e com as estruturas observadas após a síntese, no qual o HDL $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$ mostrou ser um pó menos compactado.

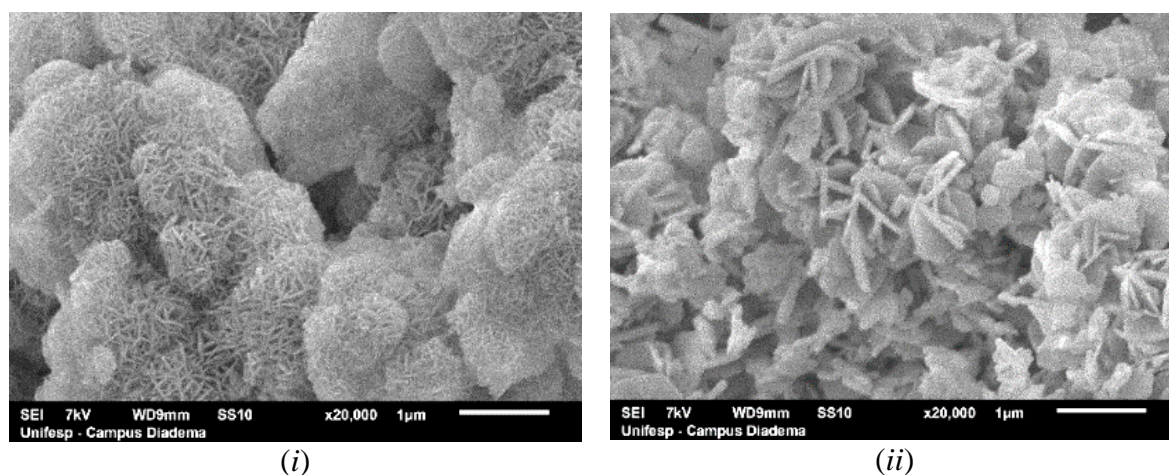


Figura 27: Imagens de MEV, modo SEI, de agregados dos HDL (i) $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ e (ii) $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$.

9.2. Apêndice 2: Síntese e caracterização da MCM-41

A síntese das matrizes de sílica mesoporosa MCM-41 foi realizada com a função de ser utilizada como referência para o posterior recobrimento dos HDL com SM. Seu método e resultados são descritos a seguir. Para o preparo, 295 mL de NH_4OH 27,0% foram adicionados a 97 mL de água deionizada até que houvesse a homogeneização desta solução, seguida da adição de 1,5 g do surfactante CTAB e encaminhamento do sistema à agitação magnética em temperatura ambiente, até sua total dissolução. Por fim, foram adicionados 7,4 mL de TEOS, gota a gota, mantendo a agitação e temperatura durante 2 horas de reação, quando se observa a formação de um sólido branco. Este, por sua vez, foi separado através de filtração à pressão reduzida, lavado com água deionizada e levado à estufa à vácuo para secagem em temperatura de 60 °C durante 24 horas. A mesofase de sílica MCM-41 contendo as micelas de CTA^+ em seus poros foi então levada ao processo de calcinação, sendo colocados cerca de 2 g do material em um cadinho de porcelana, aquecidos em forno tubular à uma taxa de 2 °C/minuto em atmosfera de nitrogênio até o patamar de temperatura em 550 °C, sendo então trocada para ar, por onde permanece por 3 horas. A amostra foi macerada em almofariz e pistilo, pesada e armazenada. A SM MCM-41 preparada foi caracterizada por: DRX, FTIR, isoterma de fisissorção de N_2 , MEV e MET.

A difratometria de raios X permitiu avaliar a organização estrutural da sílica mesoporosa MCM-41, e esta foi relacionada na Figura 28 a. As difrações foram indexadas e atribuídas aos planos (100), (110), (200) e (210). Estes picos correspondem a estrutura típica da MCM-41, com um arranjo hexagonal identificado pelo grupo espacial P6mm , contendo poros ordenados e paralelos característicos.^{30,53,93} O valor de distância interplanar d_{hkl} para o plano (100) foi calculado utilizando-se a equação de Bragg, apresentando valor de 34,5 Å, o que está dentro do esperado para materiais que foram sintetizados utilizando como molde micelas de CTA^+ .^{24,30} Calculou-se ainda o parâmetro de rede a_0 , que corresponde à soma da espessura da parede da sílica com o diâmetro do seu poro, por meio da equação de espaçamento interplanar para o sistema cristalino hexagonal: $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$. Para o plano (100) o valor calculado de a_0 é 40 Å, o que está de acordo com os valores típicos para mesoestruturas de sílica preparadas pelo uso do direcionador estrutural CTAB, que apresenta 16 átomos de carbono na cadeia alquílica.⁶¹ Tanto d_{100} quanto a_0 são representados na Figura 28 b.

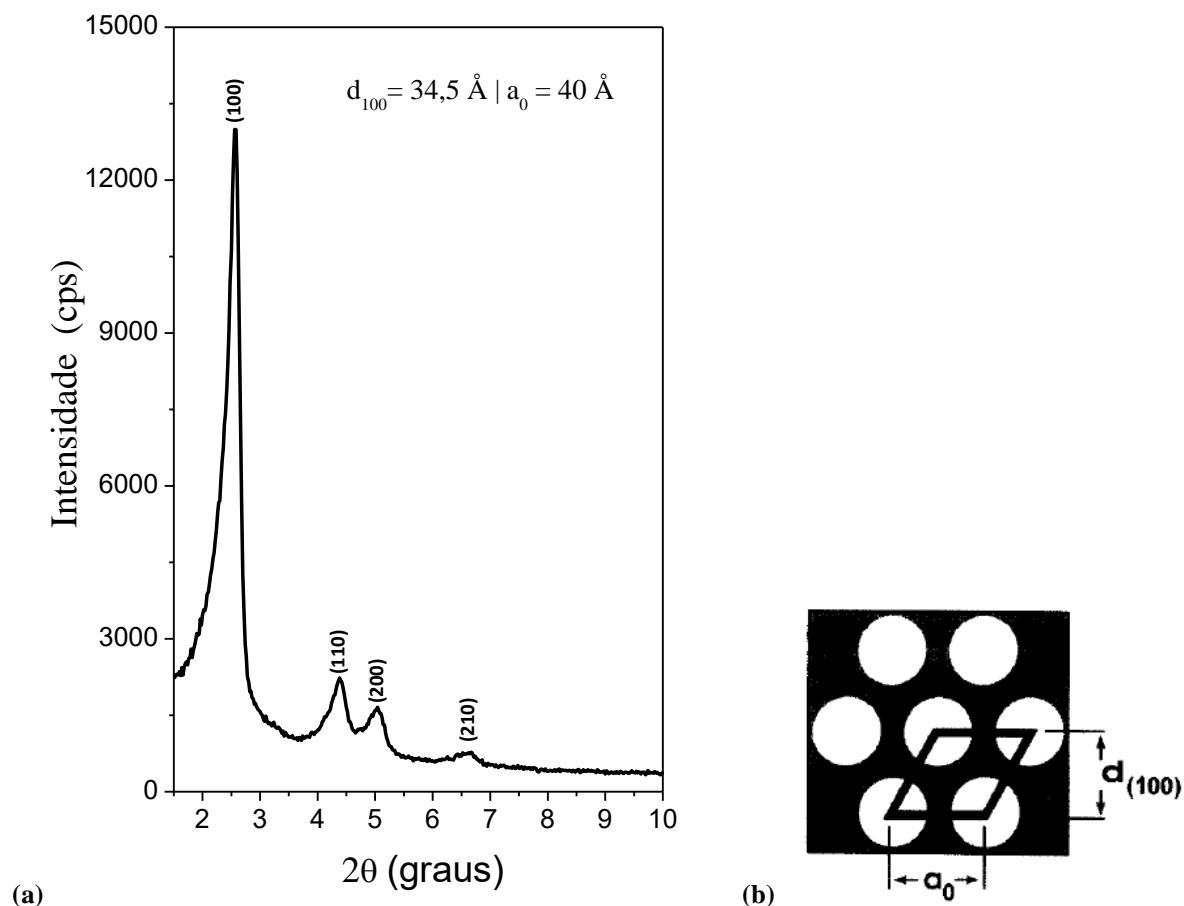


Figura 28: (a) Difratogramas de raios X da MCM-41. (b) Representação do arranjo bidimensional poroso da MCM-41.²⁹

A análise do espectro FTIR (Figura 29) realizado para a amostra sintetizada nos permite verificar as principais bandas vibracionais características da MCM-41^{30,76}: em 3750 cm^{-1} pode ser observada uma banda muito estreita, referente ao estiramento das ligações SiO—H de grupos silanóis terminais da estrutura da sílica. Entre 3700 e 3000 cm^{-1} há uma banda larga que corresponde ao estiramento (νOH) da ligação O—H da estrutura inorgânica e de moléculas de H_2O adsorvidas na sua superfície. Em 1660 cm^{-1} se encontra a vibração angular da água $\delta(\text{OH})$. O estiramento ($\nu\text{as Si—O—Si}$) se encontra em 1080 cm^{-1} com ombro em 1220 cm^{-1} . Finalmente, em menores números de onda, encontra-se: o estiramento Si—OH em 950 cm^{-1} , a deformação angular por dobramento de Si—O—Si na banda em 800 cm^{-1} e a deformação angular por rotação em 455 cm^{-1} .

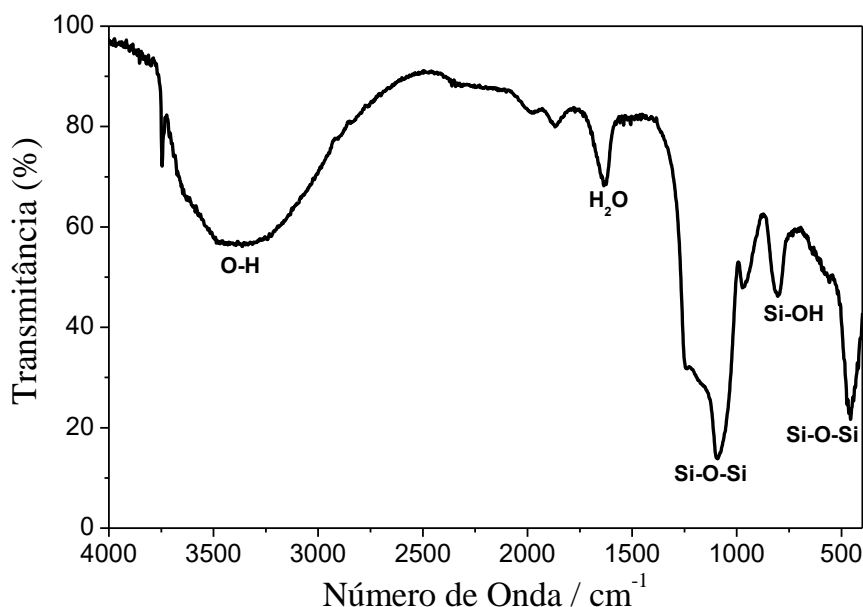


Figura 29: Espectro vibracional no infravermelho da MCM-41.

A isoterma de fisissorção de N_2 (Figura 30) da sílica MCM-41 apresenta um perfil do tipo *IV* característico de materiais mesoporosos, conforme classificação da IUPAC,^{41,80} e não se observa histerese aparente, sendo uma isoterma completamente reversível que caracteriza poros cilíndricos e com diâmetros inferiores a 50 \AA .⁴¹ Pelo método BET a área obtida para a SM foi de $1464 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto que o volume e diâmetro de poro obtidos pelo método BJH foram respectivamente $0,0720 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e 31 \AA .

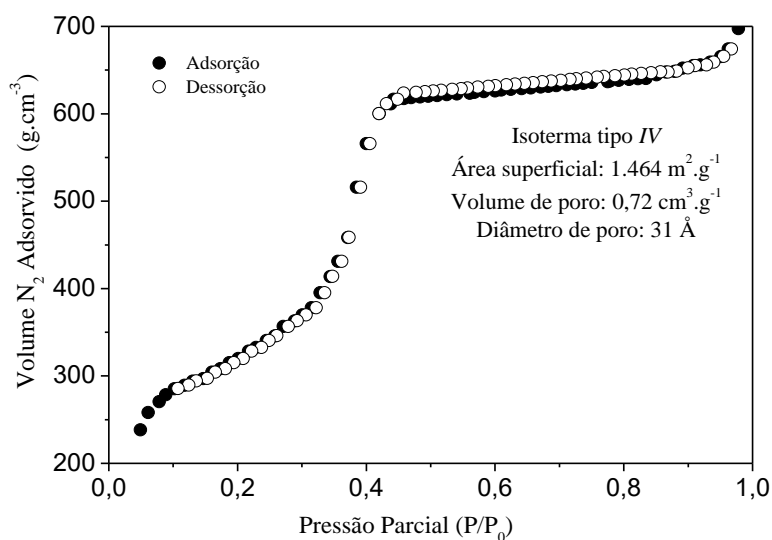


Figura 30: Imagem de isoterma de fisissorção de N_2 da MCM-41.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura (Figura 31 a) permitiu a observação do hábito das partículas de MCM-41 preparadas, que por sua vez se apresentou com um perfil

alongado típico. Já a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (Figura 31 b) amplia a superfície da SM, confirmando o seu arranjo ordenado de poros obtido (anteriormente observado pela difratometria de raios X).

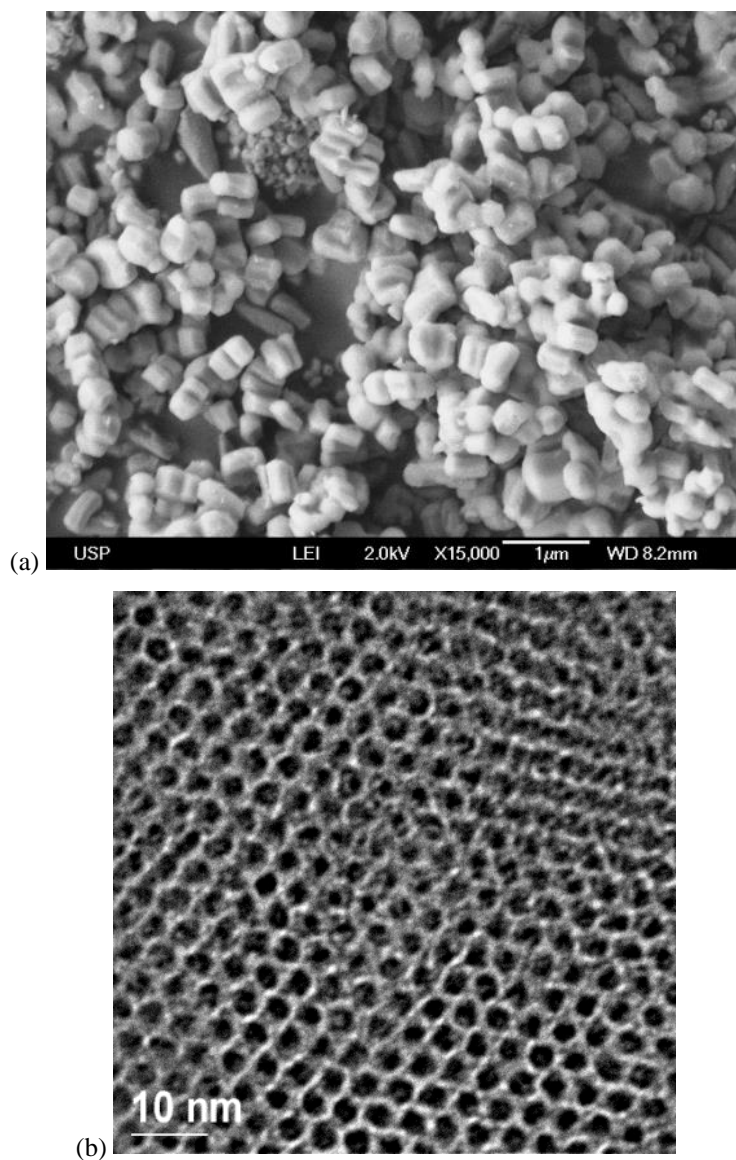


Figura 31: Imagens de (a) MEV, e de (b) MET de alta resolução da MCM-41.